

E. Gross.

Frankfurt^{a.M} 1980.

DER DICHTEFUNKTIONAL-FORMALISMUS FÜR
ATOME UND QUASIMOLEKULARE ZWEIZENTREN-SYSTEME
UND SEINE RELATIVISTISCHE ERWEITERUNG

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt

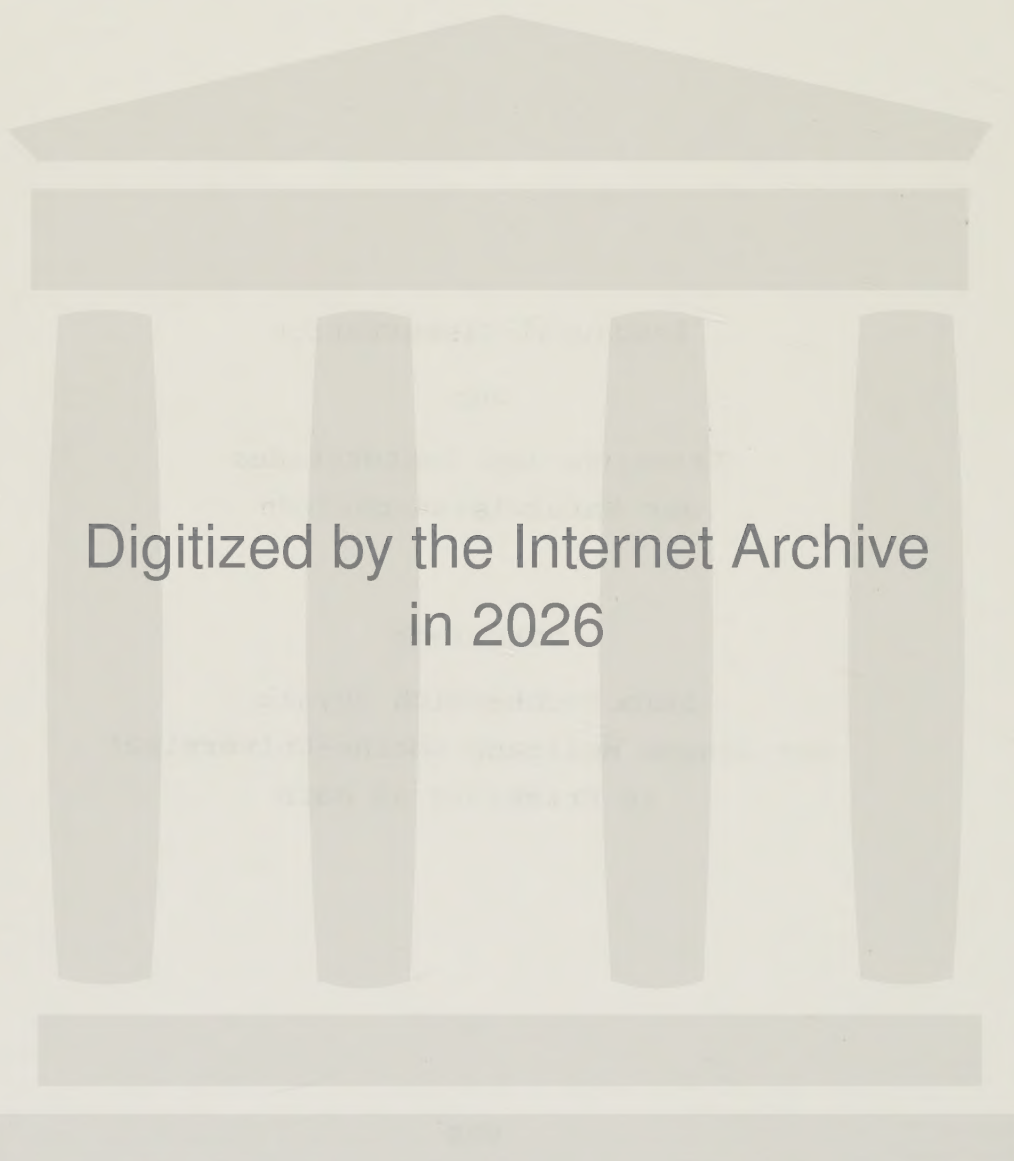
beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von

Eberhard Groß
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550820_0019

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. W. Martienssen
Leiter der Arbeit: Prof. Dr. R. Dreizler
Erstgutachter: Prof. Dr. R. Dreizler
Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1980



Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Überblick	5
II. Theorie: Der Dichtefunktional-Formalismus	
II.1. Grundlagen	11
1.1. Die Einteilchennäherung für Systeme wechselwirkender Fermionen	11
1.2. Darstellungen des Dichteoperators mit Besonderheiten bei Spinoren	26
II.2. Das nichtrelativistische freie Fermigas	20
2.1. Die Dichtematrix	21
2.2. Die kinetische Energie	23
2.3. Die Austauschenergie	24
2.4. Eine Herleitung des TFD-Modells	26
II.3. Das relativistische freie Fermigas	27
3.1. Die Dichtematrix	28
3.2. Die kinetische Energie	31
3.3. Die Austauschenergie	33
II.4. Das Konzept der Gradientenentwicklung	35
II.5. Die nichtrelativistische Gradienten- entwicklung	42
5.1. Die Dichtematrix	43
5.2. Die kinetische	46
5.3. Die Austauschenergie	48
II.6. Die relativistische Gradientenentwicklung	55
6.1. Die Dichte	57
6.2. Die kinetische Energie	59
II.7. Die Gradientenentwicklung im Rahmen des Foldy-Wouthuysen-Formalismus	64
7.1. Die FW-Transformation	64
7.2. Das Konzept der Gradientenent- wicklung	68
7.3. Die Dichte	75
7.4. Die kinetische Energie	77

	Seite
II.8. Diskussion der Variationsgleichungen	80
8.1. Das TF-Modell	80
8.2. Das TFDW-Modell	84
8.3. Das RTF-Modell	87
8.4. Das RTFDW-Modell	89
III. Lösung der Variationsgleichungen: Gesamt- energien und mittlere Dichten atomarer und quasimolekularer Systeme	
III.1. Bestimmung approximativer analytischer Lösungen: Die Evolutionsstrategie	91
III.2. Atomare Systeme	96
2.1. Die TF-Abschirmfunktion	96
2.2. Abschirmfunktion und atomare Bindungs- energien im TFDW- und RTFDW-Modell	100
III.3. Quasimolekulare Zweizentren-Systeme	107
IV. Zusammenfassung und Ausblick	113
V. Anhang	
V.1. Mathematische Einzelheiten der relati- vistischen Gradientenentwicklung	116
V.2. Mathematische Einzelheiten der FW- Gradientenentwicklung	127
V.3. Parametertabellen der analytischen TF- und TFDW-Potentiale für diverse Systeme	131
VI. Literaturverzeichnis	143

I. Einleitung und Überblick

Die exakte quantenmechanische Beschreibung molekularer und quasimolekularer Zweizentren-Systeme erfordert die Lösung der Vielteilchen-Schrödinger-(oder Dirac-)Gleichung

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}) \quad .$$

$\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N$ sind hierin die Ortskoordinaten der N Elektronen des Systems und $\vec{R}$ steht für die internukleare Relativkoordinate. Der Vielteilchen-Hamiltonoperator $\hat{H}$ besteht aus einem nuklearen und einem elektronischen Anteil

$$\hat{H} = \hat{H}_n + \hat{H}_e \quad .$$

Der nukleare Anteil enthält die kinetische Energie der Relativbewegung der Kerne sowie deren Coulomb-Wechselwirkung

$$\hat{H}_n = \hat{T}_R + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \quad .$$

Der elektronische Anteil besteht aus der kinetischen Energie der Elektronen, der Elektron-Kern-Wechselwirkung und der Elektron-Elektron Abstoßung

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \hat{t}_i + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_1 e^2}{|\vec{r}_i - \frac{M_2 \vec{R}}{M}|} - \frac{Z_2 e^2}{|\vec{r}_i - \frac{M_1 \vec{R}}{M}|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Durch die Elektron-Kern-Wechselwirkung $\hat{V}_{ne}$, welche hier bzgl. des nuklearen Schwerpunktsystems dargestellt ist, wird die Bewegung der Kerne mit jener der Elektronen verkoppelt. Eine teilweise Entkopplung erhält man durch den folgenden Ansatz für die Vielteilchen-Wellenfunktion:

$$\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{R}) = \sum_m \Phi_m(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, R) \psi_m(\vec{R}) \quad .$$

Dieser Ansatz führt zu einer elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}_e \phi_m(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, R) = E_m(R) \phi_m(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, R) \quad , \quad (I1)$$

die den internuklearen Abstand als Parameter und nicht mehr als dynamische Variable enthält. Für die Kernbewegung erhält man einen Satz gekoppelter Gleichungen [1-3]

$$(\hat{T}_R + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} + E_m(R) - E) \psi_m(\vec{R}) = \sum_{m'} \langle \phi_m | \hat{T}_R | \phi_{m'} \rangle \psi_{m'}(\vec{R}) \quad .$$

Vernachlässigt man hierin die außerdiagonalen Kopplungsterme auf der rechten Seite der Gleichung, so ergibt sich eine Schrödingergleichung für die Kernbewegung, in der die Eigenwerte $E_m(R)$ des elektronischen Problems als Potentialterm auftauchen. Diese Näherung heißt "adiabatische" oder Born-Oppenheimer-Näherung. Sie ist die Grundlage für nahezu alle Berechnungen molekularer und quasimolekularer Zweizentren-Systeme. Aufgrund der großen Massendifferenz zwischen Elektronen und Kernen ist sie im allgemeinen auch sehr erfolgreich.

Die elektronische Vielteilchen-Schrödingergleichung (I1) ist allerdings immer noch zu kompliziert, um eine exakte Lösung zuzulassen. Man macht daher eine weitere Näherung, die sog. Einteilchen-Näherung, welche auf der Annahme basiert, daß sich die Wechselwirkung jedes einzelnen Elektrons mit allen anderen Teilchen durch ein effektives Einteilchenpotential $\hat{u}_{\text{eff}}$ darstellen läßt. Man ersetzt also den exakten Zweiteilchen-Hamiltonoperator $\hat{H}_e$ durch einen effektiven Einteilchen-Operator

$$\hat{H}_e \rightarrow \sum_i (\hat{t}_i + \hat{u}_{\text{eff}}^{(i)})$$

und löst dann die entsprechende Einteilchen-Gleichung

$$(\hat{t} + \hat{u}_{\text{eff}}) \phi_v(\vec{r}, R) = \varepsilon_v(R) \phi_v(\vec{r}, R) \quad . \quad (I2)$$

Auf diese Weise ergeben sich Orbitalenergien als Funktion des internuklearen Abstandes R , sog. Korrelationsdiagramme, welche einerseits die Grundlage von Molekülstrukturrechnungen bilden,

andererseits als Ausgangspunkt für die Berechnung atomarer Streuprozesse dienen.

Das effektive Einteilchenpotential $\hat{u}_{\text{eff}}$ wird optimal mit dem selbstkonsistenten Verfahren von Hartree und Fock (HF) bestimmt. Da diese Methode insbesondere für schwere Zweizentren-Systeme mit erheblichem numerischem Aufwand verbunden ist, erscheint es sinnvoll, nach brauchbaren Alternativen zu suchen. An dieser Stelle bieten sich die sog. Dichtefunktional-Methoden an. Ziel dieser Methoden ist es, die Gesamtenergie eines Systems wechselwirkender Fermionen als Funktional der Einteilchendichte darzustellen. Variiert man ein solches Funktional dann nach der Dichte, so erhält man als Lösung der Variationsgleichung zu geeigneten Randbedingungen eine Näherung für die Einteilchendichte des Systems. Dieses Ergebnis kann man zum einen wieder in das Energiefunktional einsetzen, woraus sich eine Näherung für die Gesamtenergie des Systems ergibt. Zum anderen bietet die so bestimmte Dichte aber auch die Möglichkeit, ein effektives Einteilchenpotential $\hat{u}_{\text{eff}}$ zu konstruieren und mit diesem Potential dann die Schrödinger-(bzw. Dirac-) Gleichung (I2) zu lösen. Auf diese Weise vermeidet man den Zeitaufwand selbstkonsistenter Rechnungen. Im Hinblick auf die Hartree-Fock-Slater(HFS)-Methode lautet eine sinnvolle Konstruktionsvorschrift für das effektive Potential

$$u_{\text{eff}}(\vec{r}) = \begin{cases} -\frac{Z_1 e^2}{r_1} - \frac{Z_2 e^2}{r_2} + e^2 \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_x(\vec{r}) : |u_{\text{eff}}| \geq \max\left\{\frac{e^2}{r_1}; \frac{e^2}{r_2}\right\} \\ -\max\left\{\frac{e^2}{r_1}; \frac{e^2}{r_2}\right\} : |u_{\text{eff}}| < \max\left\{\frac{e^2}{r_1}; \frac{e^2}{r_2}\right\} . \end{cases}$$

r_1 und r_2 sind hierin die Abstände vom ersten bzw. zweiten Kern. Die Vorschrift zur Modifikation des asymptotischen Verhaltens entspricht einer Zweizentren-Erweiterung der Latter-schen Selbstenergiekorrektur [4]. $v_x(\vec{r})$ ist ein lokales Austauschpotential, das man aus dem Energiefunktional durch die Funktionalableitung des Austauschenergieanteils gewinnen kann

$$v_x(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho} E_x[\rho] \quad . \quad (\text{I3})$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausführlich der erste Schritt, d.h. die Herleitung geeigneter Dichtefunktionale, sowie die Lösung der zugehörigen Variationsgleichungen in Angriff genommen. Eine zentrale Rolle wird hierbei die Konstruktion von Dichtefunktionalen spielen, die auch für relativistische Systeme Gültigkeit besitzen. Relativistische Zweizentren-Rechnungen [5] wurden nämlich in der Regel bisher völlig ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung durchgeführt. Für die allerinnersten Schalen ist dies eine sehr gute Näherung. Sobald jedoch die Elektronen höherer Schalen an Bedeutung gewinnen (z.B. bei der Berechnung von δ -Elektronen-Spektren), sollten Abschirmeffekte eine wesentliche Rolle spielen.

Grundlage aller Dichtefunktional-Methoden ist das Theorem von Hohenberg und Kohn [6]. Dieses Theorem, das kürzlich auch für relativistische Systeme bewiesen wurde [7], sagt aus, daß man die Grundzustandsenergie eines Systems wechselwirkender Fermionen als universelles Funktional der Einteilchendichte darstellen kann. Es ist zu unterstreichen, daß diese Aussage nicht nur für die HF-Energie, sondern auch für den Korrelationsanteil gilt. Das Hohenberg-Kohn-Theorem garantiert allerdings nur die Existenz eines solchen Funktional. Es gibt keinen Hinweis für dessen Konstruktion.

Das historisch erste Dichtefunktional dieser Art wurde bereits 1926 von Thomas [8] und Fermi [9] angegeben (TF-Modell). Die Dichte, die sich als Lösung der entsprechenden Variationsgleichung ergibt, weist allerdings schwerwiegende Mängel auf (siehe Kapitel II.8.1.). Darüber hinaus besagt das Theorem von Teller [10] und Balázs [11], daß die Beschreibung molekularer Bindung mit dem TF-Energiefunktional nicht möglich ist. Das TF-Modell sollte daher nur als Anfangspunkt einer adäquaten Beschreibung von Vielteilchensystemen betrachtet werden. Die Diracsche Erweiterung [12] des Modells (TFD) enthält zusätzlich eine Näherung für die Austauschenergie (siehe Kapitel II.2.4.). Von Weizsäcker [13] schloß als erster eine Gradienten- oder Inhomogenitäts-Korrektur in das Funktional ein (TFDW-Modell). Diese bringt eine erhebliche Verbesserung der

Eigenschaften der Dichte mit sich (siehe Kapitel II.8.2.). Außerdem gilt für das TFDW-Modell das Teller-Balázs-Theorem nicht. Die erste relativistische Erweiterung des TF-Modells (RTF) geht auf Vallarta, Rosen [14] und Jensen [15] zurück. Die Dichte, die sich aus diesem Modell ergibt, weist allerdings noch schwererwiegende Mängel als die TF-Dichte auf (z.B. ist sie bei Punktkern-Randbedingungen nicht normierbar). Weiterhin existieren einige Verbesserungsversuche des RTF-Modells in der Literatur [16-18], die im wesentlichen darauf abzielen, das stark divergente Verhalten der Dichte in Kernnähe zu reduzieren.

Die bisher erwähnten Modelle sind die historischen Anfänge des Dichtefunktional-Formalismus. Heute existieren sog. Gradientenentwicklungsmethoden [19-25], welche eine systematische Konstruktion des Funktionalen ermöglichen, dessen Existenz durch das Hohenberg-Kohn-Theorem garantiert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Kommutatorformalismus von Kirzhnits [25] aufgegriffen und in eine allgemein gültige, leicht anwendbare Form gebracht (Kapitel II.4.). Durch konsequente Anwendung dieses Formalismus werden dann erstmalig in der Literatur eine Gradientenentwicklung der Coulomb-Austauschenergie sowie eine relativistische Erweiterung des TFDW-Modells (RTFDW) hergeleitet.

Die Herleitung der in Kapitel II.2-7 entwickelten Dichtefunktionale ist so allgemein gehalten, daß sie für beliebige Systeme Coulomb-wechselwirkender Fermionen Gültigkeit besitzt. Die Diskussion der Variationsgleichungen (Kapitel II.8.) und deren Lösung in Kapitel III. beziehen sich dann explizit auf den Fall atomarer und molekularer Systeme. Die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten der Dichtefunktionale gehen darüber allerdings weit hinaus. So erlaubt beispielsweise die Gradientenentwicklung der Austauschenergie die Definition eines erweiterten Austauschpotentials durch die Vorschrift (I3). Mit diesem Austauschpotential können dann erweiterte HFS-Rechnungen, modifizierte X_α -Verfahren [26] und pseudoselbstkonsistente Rechnungen nach dem obigen Schema durchgeführt werden.

Zum Abschluß dieses Einleitungskapitels möchte ich noch kurz auf die verwendeten Einheitensysteme eingehen: In allen Gleichungen wird durchgängig das natürliche Maßsystem $\hbar = c = 1$ verwendet. Bei atomphysikalischen Problemen gibt man Energien dann üblicherweise als Vielfache der Elektronenmasse $mc^2 = m$ an, und Längen werden in Comptonwellenlängen des Elektrons $\frac{\hbar}{mc} = \frac{1}{m}$ gemessen. Alle numerischen Resultate, Tabellen, Zeichnungen etc. werden dagegen, den dort behandelten Problemen entsprechend, in atomaren Einheiten (a.u.-System) angegeben. In diesem System gibt man Längen als Vielfache des Bohrschen Radius $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ an, und Energien werden in Hartree-Einheiten e^2/a_0 gemessen. Üblicherweise setzt man in diesem System auch noch die Elektronenmasse m gleich eins, so daß man insgesamt $\hbar = e^2 = m = 1$ erhält. Die Relation zwischen beiden Systemen ergibt sich in direkter Weise aus der Feinstrukturkonstante

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \alpha \approx \frac{1}{137} \quad .$$

Für das natürliche System folgt hieraus sofort $e^2 = \alpha = 1/137$. Dagegen ergibt sich im a.u.-System $c = 1/\alpha = 137$. Ferner gelten die folgenden Umrechnungen für Länge und Energie:

$$1 \text{ a.u. (Energie) } = \frac{e^2}{a_0} = \frac{me^4}{\hbar^2} = \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} [mc^2] = \alpha^2 \cdot [1 \text{ nat. Energieeinheit}]$$

$$1 \text{ a.u. (Länge) } = a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar c}{e^2} \cdot \left[\frac{\hbar}{mc} \right] = \frac{1}{\alpha} \cdot [1 \text{ nat. Längeneinheit}] \quad .$$

II. Theorie: Der Dichtefunktional-Formalismus

II.1. Grundlagen

II.1.1. Die Einteilchennäherung für Systeme wechselwirkender Fermionen

Wir betrachten im folgenden Fermionensysteme, deren exakter Hamiltonoperator ein "äußeres" Einteilchenpotential $\hat{W}$ und ein Zweiteilchen-Wechselwirkungspotential $\hat{V}$ enthält:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} \quad (\text{II1.1})$$

Unter der Voraussetzung, daß die Potentiale lokal und nur ortsabhängig sind, können wir schreiben

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{t}_i + \sum_{i=1}^N w(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad , \quad (\text{II1.2})$$

wobei für nichtrelativistische Systeme

$$\hat{t}_i = \frac{1}{2m} \hat{p}_i^2 \quad (\text{II1.3})$$

und für relativistische Systeme

$$\hat{t}_i = \vec{\alpha}_i \cdot \hat{\vec{p}}_i + m\beta_i \quad (\text{II1.4})$$

zu setzen ist.

Sei $\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ die exakte, antisymmetrisierte und normierte Grundzustandswellenfunktion des Systems, d.h. die Lösung der Eigenwertgleichung

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad . \quad (\text{II1.5})$$

Dann kann die Grundzustandsenergie E aufgrund der vorausgesetzten Antisymmetrie der Wellenfunktion ψ ausgedrückt werden durch

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \\
 &\quad \left[\sum_{i=1}^N (\hat{t}_i + w(\vec{r}_i)) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \\
 &= N \int d^3 r \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \psi^*(\vec{r} \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) (\hat{t}(\vec{r}) + w(\vec{r})) \\
 &\quad \psi(\vec{r} \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) + \frac{1}{2} N(N-1) \int d^3 r \int d^3 r' \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N \\
 &\quad \psi^*(\vec{r} \vec{r}' \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N) v(\vec{r}, \vec{r}') \psi(\vec{r} \vec{r}' \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N)
 \end{aligned} \tag{II1.6}$$

Unter Verwendung der Definition der Ein- und Zweiteilchen-Dichtematrix

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = N \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \psi^*(\vec{r}' \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \psi(\vec{r} \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \tag{II1.7}$$

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1 \vec{r}_2, \vec{r}'_1 \vec{r}'_2) = N(N-1) \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N \psi^*(\vec{r}'_1 \vec{r}'_2 \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N) \tag{II1.8}$$

erhält man für die Gesamtenergie (II1.6) des Systems

$$\begin{aligned}
 E &= \iint d^3 r d^3 r' \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{t}(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \vec{r}') + \int d^3 r \rho(\vec{r}) w(\vec{r}) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \iint d^3 r d^3 r' \rho^{(2)}(\vec{r} \vec{r}', \vec{r} \vec{r}') v(\vec{r}, \vec{r}') ,
 \end{aligned} \tag{II1.9}$$

wobei wir für die Diagonale der Dichtematrix

$$\rho(\vec{r}) := \rho(\vec{r}, \vec{r}) \tag{II1.10}$$

gesetzt haben. Die exakte Grundzustandsenergie des Systems enthält somit die volle Einteilchen-Dichtematrix sowie die Diagonalelemente der Zweiteilchen-Dichtematrix. Im Rahmen der nun folgenden Einteilchennäherung wird die Zweiteilchen-Dichtematrix auf Elemente der Einteilchen-Dichtematrix redu-

ziert: Wir ersetzen die exakte Grundzustandswellenfunktion ψ durch eine Slaterdeterminante ψ_0 von orthonormierten Einteilchenwellenfunktionen

$$\psi \rightarrow \psi_0(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\varphi_\nu(\vec{r}_\mu)) \quad \nu, \mu=1 \dots N \quad (\text{III.1.11})$$

Dies bedeutet, daß wir die Lösung ψ des ursprünglichen Eigenwertproblems (III.1.5) durch die Lösung ψ_0 eines "effektiven" Einteilchenproblems approximieren. Der zugehörige Einteilchen-Hamiltonoperator sei

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{\text{eff}}^{(i)} = \sum_{i=1}^N (\hat{t}_i + \hat{v}_{\text{eff}}^{(i)}) \quad (\text{III.1.12})$$

mit einem zunächst noch unbestimmten "effektiven" Einteilchenpotential $\hat{v}_{\text{eff}}$. Sei weiterhin $|v\rangle$ ein vollständiger und orthonormierter Satz von Eigenfunktionen zu $\hat{h}_{\text{eff}}$

$$\hat{h}_{\text{eff}}|v\rangle = \varepsilon_v|v\rangle, \quad \langle \mu|v\rangle = \delta_{\mu v}, \quad \sum_{v=1}^{\infty} |v\rangle\langle v| = 1. \quad (\text{III.1.13})$$

Dann sind die Konstituenten der obigen Slaterdeterminante ψ_0 gerade die Ortsdarstellungen

$$\varphi_\nu(\vec{r}) := \langle \vec{r}|v\rangle \quad (\text{III.1.14})$$

derjenigen Zustände $|v\rangle$, die zu den N niedrigsten Energieeigenwerten ε_v gehören.

Setzt man nun die Näherung (III.1.11) in die Gleichungen (III.1.7) und (III.1.8) ein, so ergibt sich

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{v=1}^N \varphi_\nu(\vec{r}) \varphi_\nu^*(\vec{r}') \quad (\text{III.1.15})$$

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_1', \vec{r}_2') = \det \begin{pmatrix} \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_1') & \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2') \\ \rho(\vec{r}_2, \vec{r}_1') & \rho(\vec{r}_2, \vec{r}_2') \end{pmatrix}. \quad (\text{III.1.16})$$

Hieraus erhält man als Näherung für die Wechselwirkungsenergie in (III1.9) zwei Ausdrücke, den direkten Term und den sog. Austauschterm

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \rho(\vec{r}) v(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') \\ &- \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \rho(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}', \vec{r}). \end{aligned}$$

Faßt man weiterhin die Elemente der Einteilchen-Dichtematrix als Matrixelemente eines Dichteoperators auf

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r}' \rangle, \quad (\text{III1.17})$$

so kann man den Anteil der kinetischen Energie in (III1.9) als Spur schreiben:

$$\iint d^3r d^3r' \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{t}(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \vec{r}') = \text{Sp } \hat{t} \hat{\rho}.$$

Somit ergibt sich insgesamt als Näherung für die Grundzustandsenergie des Systems

$$\begin{aligned} E_0 &= \text{Sp } \hat{t} \hat{\rho} + \int d^3r \rho(\vec{r}) w(\vec{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \rho(\vec{r}) v(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') \\ &- \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \rho(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}', \vec{r}). \end{aligned} \quad (\text{III1.18})$$

Variiert man E_0 nach den einzelnen in der Dichtematrix enthaltenen $\varphi_v(\vec{r})$, so erhält man bekanntlich unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der $\varphi_v(\vec{r})$ die HF-Gleichungen und als Approximation für $\hat{h}_{\text{eff}}$ den HF-Hamiltonian. In dem Sinne, daß die Lösungen der HF-Gleichungen die obige Energie E_0 minimieren, stellt der HF-Hamiltonian die beste Näherung eines effektiven Hamilton-Operators dar. Er hat jedoch den Nachteil der Nichtlokalität.

Die gewiß einfachste Näherung für ein effektives Einteilchenpotential ist $\hat{v}_{\text{eff}} = \text{konst.} = 0$. Dies ist die Näherung des freien Fermigases, die wir für den nichtrelativistischen und den relativistischen Fall in den Kapiteln II.2. und II.3. diskutieren. Die in den darauffolgenden Kapiteln dargelegte Gradientenentwicklung stellt den Versuch dar, unter der Annahme eines lokalen effektiven Einteilchenpotentials $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ die HF-Resultate zu approximieren. In nullter Näherung erhält man dabei stets die Ergebnisse des freien Fermigases. Aus diesem Grund werden wir diesen Grenzfall zunächst gesondert und ausführlich diskutieren.

II.1.2. Darstellungen des Dichteoperators mit Besonderheiten bei Spinoren

Ausgangspunkt für die Herleitung formaler Darstellungen des Dichteoperators ist Gleichung (II1.15). Mit der Definition der Besetzungszahl für den Grundzustand

$$n_v := \begin{cases} 1 & v \leq N \\ 0 & v > N \end{cases}$$

kann man die Dichtematrix in der folgenden Form schreiben

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{r}' \rangle &= \sum_{v=1}^{\infty} n_v \varphi_v(\vec{r}) \varphi_v^*(\vec{r}') \\ &= \sum_{v=1}^{\infty} n_v \langle \vec{r} | v \rangle \langle v | \vec{r}' \rangle \\ &= \langle \vec{r} | \left(\sum_{v=1}^{\infty} n_v | v \rangle \langle v | \right) | \vec{r}' \rangle . \end{aligned}$$

Dies liefert für den Dichteoperator die Darstellung

$$\hat{\rho} = \sum_{v=1}^{\infty} n_v | v \rangle \langle v | \quad ^+ \quad . \quad (\text{II1.19})$$

Beschränken wir uns auf Systeme mit abgeschlossenen Schalen, d.h. auf Systeme, in denen entartete Energieniveaus ϵ_v vollständig besetzt sind, so können wir zusätzlich

$$n_v = n(\epsilon_v)$$

voraussetzen. Hieraus ergibt sich mit Hilfe von (II1.19)

$$\hat{\rho} = \sum_{v=1}^{\infty} n(\epsilon_v) | v \rangle \langle v | = \sum_{v=1}^{\infty} n(\hat{h}_{\text{eff}}) | v \rangle \langle v | .$$

⁺) Üblicherweise dient diese Gleichung als Definitionsgleichung des Dichteoperators zu vorgegebenen statistischen Gewichten n_v . Als Folgerung beweist man dann die Tatsache, daß sich der Erwartungswert eines Einteilchenoperators $\hat{A}$ aus $\text{Sp } \hat{A} \hat{\rho}$ ergibt.

Verwendet man an dieser Stelle die Vollständigkeit des Systems $|\nu\rangle$, so erhält man

$$\hat{\rho} = n(\hat{h}_{\text{eff}}) \quad . \quad (\text{III.20})$$

Nehmen wir weiterhin an, daß die Energieniveaus ϵ_ν derart durchnumeriert sind, daß $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \leq \dots$ gilt, so kann man für den Grundzustand des Systems die Besetzungsfunktion in der Form

$$n(\epsilon_\nu) = \theta(\epsilon_F - \epsilon_\nu) \quad (\text{III.21})$$

schreiben. Hier steht θ für die übliche Stufenfunktion

$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$, und $\epsilon_F := \epsilon_N$ ist die Fermienergie, d.h. die Energie des letzten besetzten Zustands. Aus (III.20) und (III.21) ergibt sich somit für den Dichteoperator die Darstellung

$$\hat{\rho} = \theta(\epsilon_F - \hat{h}_{\text{eff}}) \quad . \quad (\text{III.22})$$

Die bisherige Diskussion bezog sich implizit auf den Fall, daß das zugrundeliegende Basissystem $\varphi_\nu(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \nu \rangle$ aus skalaren Funktionen besteht. Sind die $\langle \vec{r} | \nu \rangle$ dagegen Pauli- oder Dirac-Spinoren, so sind einige zusätzliche Überlegungen erforderlich. Die fundamentale Darstellung des Dichteoperators

$$\hat{\rho} = \sum_{\nu=1}^{\infty} n_\nu |\nu\rangle \langle \nu|$$

gilt nach wie vor. Zu beachten ist allerdings, daß jetzt jedes einzelne Element

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\nu=1}^{\infty} n_\nu \langle \vec{r} | \nu \rangle \langle \nu | \vec{r}' \rangle$$

der Dichtematrix selbst eine 2x2- bzw. 4x4-Matrix ist, denn $\langle \vec{r} | \nu \rangle \langle \nu | \vec{r}' \rangle = \varphi_\nu(\vec{r}) \varphi_\nu(\vec{r}')^+$ ist für jedes ν eine solche Matrix. Folglich sind auch die Diagonalelemente $\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}, \vec{r})$ und

der Integrand des Austauschterms in (III1.18) zunächst Matrizen. Wir beweisen im folgenden, daß man in diesem Fall die Dichte $\rho(\vec{r})$ sowie den korrekten (skalaren) Austauschterm durch Bildung der Spur (tr_d) dieser diskreten Matrizen erhält:

$$\rho(\vec{r}) = \text{tr}_d [\rho(\vec{r}, \vec{r})] \quad (\text{III1.23})$$

$$E_x = - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' v(\vec{r}, \vec{r}') \text{tr}_d [\rho(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}', \vec{r})] \quad (\text{III1.24})$$

Zum Beweis verwenden wir die Komponentenzzerlegung der Spinoren

$$\varphi_v(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \zeta_v^{(1)}(\vec{r}) \\ \vdots \\ \zeta_v^{(I)}(\vec{r}) \end{pmatrix},$$

wobei $I = 2$ für Pauli-Spinoren und $I = 4$ für Dirac-Spinoren zu setzen ist. Die korrekte Dichte ist bekanntlich gegeben durch:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{v=1}^{\infty} n_v \varphi_v^+(\vec{r}) \varphi_v(\vec{r}) = \sum_{v=1}^{\infty} n_v \sum_{i=1}^I \zeta_v^{(i)}(\vec{r})^* \zeta_v^{(i)}(\vec{r}).$$

Zu zeigen ist also, daß dieser Ausdruck mit (III1.23) identisch ist:

$$\begin{aligned} \text{tr}_d [\rho(\vec{r}, \vec{r})] &= \sum_{v=1}^{\infty} n_v \text{tr}_d [\varphi_v(\vec{r}) \varphi_v^+(\vec{r})] \\ &= \sum_{v=1}^{\infty} n_v \text{tr}_d \left[\begin{pmatrix} \zeta_v^{(1)}(\vec{r}) \\ \vdots \\ \zeta_v^{(I)}(\vec{r}) \end{pmatrix} \cdot \langle \zeta_v^{(1)}(\vec{r})^* \dots \zeta_v^{(I)}(\vec{r})^* \rangle \right] \\ &= \sum_{v=1}^{\infty} n_v \text{tr}_d [\zeta_v^{(i)}(\vec{r}) \zeta_v^{(j)}(\vec{r})^*] \\ &= \sum_{v=1}^{\infty} n_v \sum_{i=1}^I \zeta_v^{(i)}(\vec{r}) \zeta_v^{(i)}(\vec{r})^* \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Die korrekte Austauschenergie ist gegeben durch

$$E_x = -\frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' v(\vec{r}, \vec{r}') \sum_{\mu, \nu=1}^{\infty} n_{\nu} n_{\mu} (\varphi_{\mu}^+(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r})) (\varphi_{\nu}^+(\vec{r}') \varphi_{\mu}(\vec{r}')) .$$

Zu zeigen ist wiederum, daß dieser Ausdruck mit (II1.24) identisch ist:

$$\begin{aligned} \text{tr}_d \rho(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}', \vec{r}) &= \sum_{\nu, \mu=1}^{\infty} n_{\nu} n_{\mu} \text{tr}_d [\varphi_{\nu}(\vec{r}) \varphi_{\nu}^+(\vec{r}')] \cdot [\varphi_{\mu}(\vec{r}') \varphi_{\mu}^+(\vec{r})] \\ &= \sum_{\nu, \mu=1}^{\infty} n_{\nu} n_{\mu} \text{tr}_d [\zeta_{\nu}^{(i)}(\vec{r}) \zeta_{\nu}^{(j)}(\vec{r}')^*] \cdot [\zeta_{\mu}^{(i)}(\vec{r}') \zeta_{\mu}^{(j)}(\vec{r})^*] \\ &= \sum_{\nu, \mu=1}^{\infty} n_{\nu} n_{\mu} \text{tr}_d \left[\sum_{j=1}^I \zeta_{\nu}^{(i)}(\vec{r}) \zeta_{\nu}^{(j)}(\vec{r}')^* \zeta_{\mu}^{(j)}(\vec{r}') \zeta_{\mu}^{(k)}(\vec{r})^* \right] \\ &= \sum_{\nu, \mu=1}^{\infty} n_{\nu} n_{\mu} \sum_{i,j=1}^I \zeta_{\nu}^{(i)}(\vec{r}) \zeta_{\nu}^{(j)}(\vec{r}')^* \zeta_{\mu}^{(j)}(\vec{r}') \zeta_{\mu}^{(i)}(\vec{r})^* \\ &= \sum_{\nu, \mu=1}^{\infty} n_{\nu} n_{\mu} \left(\sum_{i=1}^I \zeta_{\mu}^{(i)}(\vec{r})^* \zeta_{\nu}^{(i)}(\vec{r}) \right) \left(\sum_{j=1}^I \zeta_{\nu}^{(j)}(\vec{r}')^* \zeta_{\mu}^{(j)}(\vec{r}') \right) \\ &= \sum_{\nu, \mu=1}^{\infty} n_{\nu} n_{\mu} (\varphi_{\mu}^+(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r})) (\varphi_{\nu}^+(\vec{r}') \varphi_{\mu}(\vec{r}')) \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Zum Abschluß dieses Kapitels sei noch darauf hingewiesen, daß sich in der Literatur häufig die Schreibweise $\rho(q, q')$ für die Dichtematrix findet, wobei die Koordinate $q = (\vec{r}, s)$ die Spinvariable $s = \pm \frac{1}{2}$ einschließt. Für jedes Koordinatenpaar (q, q') ist in diesem Fall $\rho(q, q')$ eine Zahl (keine Matrix!). Die Einteilchendichte $\rho(\vec{r})$ und die Austauschenergie ergeben sich dann durch Spurbildung über die Spinvariable. Somit ist diese Schreibweise für den Fall von Pauli-Spinoren in Betracht der Gleichungen (II1.23) und (II1.24) völlig äquivalent zu der hier gewählten. Für eine konsistente Beschreibung relativistischer Systeme, bei denen man mit Viererspinoren arbeiten muß, erweist sie sich jedoch als unpraktisch.

II.2. Das nichtrelativistische freie Fermigas

Im Modell des freien Fermigases setzen wir in Gleichung (II1.12) $\hat{v}_{\text{eff}} = \text{konst.} = 0$, so daß wir im nichtrelativistischen Fall erhalten

$$\hat{h}_{\text{eff}} = \hat{t} = \frac{\hat{p}^2}{2m} . \quad (\text{II2.1})$$

Für dieses einfache Modell sind das Eigenwertspektrum und die zugehörigen Eigenfunktionen wohlbekannt:

$$\hat{h}_{\text{eff}} |\vec{p}s\rangle = E_p |\vec{p}s\rangle . \quad (\text{II2.2})$$

Die Eigenwerte sind

$$E_p = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{II2.3})$$

und in Ortsdarstellung lauten die Eigenfunktionen

$$\varphi_{\vec{p}s}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{p}s \rangle = e^{i\vec{p}\vec{r}} \chi_s , \quad (\text{II2.4})$$

wobei χ_s für $s = \pm \frac{1}{2}$ die Pauli-Einheitsspinoren sind:

$$\chi_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad \chi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \quad (\text{II2.5})$$

Da wir die Darstellung $\langle \vec{r} | \vec{p}s \rangle$ ohne $(2\pi)^{-3/2}$ -Normierung gewählt haben, gestalten sich Orthonormalitäts- und Vollständigkeits-Relation des Systems $|\vec{p}s\rangle$ folgendermaßen

$$\langle \vec{p}'s' | \vec{p}s \rangle = (2\pi)^3 \delta(\vec{p}-\vec{p}') \delta_{ss'} , \quad (\text{II2.6})$$

$$\sum_s \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} |\vec{p}s\rangle \langle \vec{p}s| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (\text{II2.7})$$

Die auf den ersten Blick ungewohnte 2x2-Einheits-Matrix auf der rechten Seite von (II2.7) ergibt sich aus der Vollständigkeitsrelation der Paulispinoren

$$\sum_s \chi_s \chi_s^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II2.7a})$$

Im folgenden werden wir im Rahmen dieses Modells nacheinander die Dichtematrix, die kinetische Energie und die Austauschenergie ausrechnen.

II.2.1. Die Dichtematrix

Gemäß Gleichung (II1.22) lautet der Dichteoperator jetzt

$$\hat{\rho} = \theta(\epsilon_F - \hat{h}_{\text{eff}}) = \theta(\epsilon_F - \hat{t}) \quad .$$

Folglich erhält man für die Dichtematrix

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \theta(\epsilon_F - \hat{t}) | \vec{r}' \rangle = \sum_s \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \langle \vec{r} | \theta(\epsilon_F - \hat{t}) | \vec{p}s \rangle \langle \vec{p}s | \vec{r}' \rangle \quad . \quad (\text{II2.8})$$

Mit der Definition des Fermi-Impulses p_F

$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad (\text{II2.9})$$

erhalten wir

$$\theta(\epsilon_F - \hat{t}) | \vec{p}s \rangle = \theta(\epsilon_F - E_p) | \vec{p}s \rangle = \theta(p_F^2 - p^2) | \vec{p}s \rangle \quad (\text{II2.10})$$

Somit ergibt sich unter Verwendung der Vollständigkeitsrelation (II2.7a) der Paulispinoren

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_s \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \theta(p_F^2 - p^2) \langle \vec{r} | \vec{p}s \rangle \langle \vec{p}s | \vec{r}' \rangle \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{y}} \quad \text{mit } \vec{y} := \vec{r}' - \vec{r} \quad . \end{aligned}$$

Legt man die z-Achse für die Integration über $d^3 p$ parallel zu $\vec{y}$, so erhält man mit $x = \cos \theta_p$

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}, \vec{r}') &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{2\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{p_F} p^2 dp \int_{-1}^1 dx [\cos(pyx) - i \sin(pyx)] \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{p_F} p^2 dp \frac{2}{py} \sin(py) \quad .\end{aligned}$$

Die Lösung dieses Integrals ergibt

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{p_F^3}{2\pi^2} \frac{j_1(z)}{z} \quad \text{mit } z = p_F y \quad . \quad (\text{II2.11})$$

Die Einteilchendichte $\rho(\vec{r})$ erhält man gemäß (II1.23) aus

$$\rho(\vec{r}) = \text{tr}_d \rho(\vec{r}, \vec{r}) = \frac{p_F^3}{\pi^2} \lim_{z \rightarrow 0} \frac{j_1(z)}{z} = \frac{p_F^3}{3\pi^2} \quad . \quad (\text{II2.12})$$

Als Konsequenz der Modellannahme $\hat{v}_{\text{eff}} = 0$ erhalten wir somit erwartungsgemäß eine homogene Dichte. Ihr Betrag ist proportional zur dritten Potenz des Fermiimpulses.

II.2.2. Die kinetische Energie

Zur Berechnung der kinetischen Energie des Fermigases bilden wir die Spur von $\hat{t}\hat{\rho}$ bezüglich des vollständigen Systems $|\vec{p}s\rangle$

$$\begin{aligned} K &= \text{Sp } \hat{t}\hat{\rho} = \sum_s \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \langle \vec{p}s | \hat{t}\hat{\rho} | \vec{p}s \rangle \\ &= \int d^3r \sum_s \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \langle \vec{p}s | \hat{t} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{p}s \rangle . \end{aligned}$$

Definieren wir die kinetische Energie-Dichte $\tau(\vec{r})$ durch

$$K = \int d^3r \tau(\vec{r}) , \quad (\text{II2.13})$$

so erhalten wir unter Verwendung von

$$\begin{aligned} \langle \vec{p}s | \hat{t} &= \langle \vec{p}s | E_p \quad \text{schließlich} \\ \tau(\vec{r}) &= \sum_s \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} E_p \langle \vec{p}s | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \theta(\epsilon_F - \hat{t}) | \vec{p}s \rangle . \quad (\text{II2.14}) \end{aligned}$$

Einsetzen von (II2.10) mit anschließender Summation über s liefert

$$\begin{aligned} \tau(\vec{r}) &= 2 \cdot \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} E_p \theta(p_F^2 - p^2) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{p_F} p^2 dp \frac{p^2}{2m} \\ &= \frac{1}{10m\pi^2} p_F^5 . \quad (\text{II2.15}) \end{aligned}$$

Unter Verwendung von (II2.12) ergibt sich schließlich

$$\tau(\vec{r}) = \frac{3}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} . \quad (\text{II2.16})$$

Somit ist auch die kinetische Energie-Dichte homogen, und die kinetische Energie K ist folglich proportional zum betrachteten Raumvolumen.

II.2.3. Die Austauschenergie

Nach Gleichung (II1.24) beträgt die Austauschenergie für das Coulombpotential

$$E_x = - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \text{tr}_d [\rho(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}', \vec{r})] \quad .$$

Definieren wir die Austauschenergie-Dichte $e_x(\vec{r})$ durch

$$E_x = \int d^3r e_x(\vec{r}) \quad (\text{II2.17})$$

und setzen das Ergebnis (II2.11) für die Dichtematrix ein, so ergibt sich

$$e_x(\vec{r}) = - \frac{e^2}{2} \int d^3r' \frac{1}{y} \frac{p_F^5}{2\pi^4} \left(\frac{j_1(z)}{z} \right)^2 \quad .$$

Durch Substitution der Integrationsvariablen

$$\vec{r}' \rightarrow \vec{y} := \vec{r}' - \vec{r} \quad , \quad d^3r' \rightarrow d^3y$$

und anschließender Integration über den Winkelanteil $d\Omega_y$ erhält man

$$e_x(\vec{r}) = - \frac{e^2}{\pi^3} p_F^4 \cdot I_1$$

$$\text{mit} \quad I_1 = \int_0^\infty dy p_F \frac{j_1(z)^2}{z} = \int_0^\infty \frac{dz}{z} j_1(z)^2 = \lim_{\substack{a \rightarrow 0 \\ b \rightarrow \infty}} \int_a^b \frac{dz}{z} j_1(z)^2$$

$$= \lim_{\substack{a \rightarrow 0 \\ b \rightarrow \infty}} \left[- \frac{1}{4} (j_1(z)^2 + j_0(z)^2) \right]_a^b = \frac{1}{4} \lim_{a \rightarrow 0} (j_1(a)^2 + j_0(a)^2) = \frac{1}{4} \quad .$$

(II2.18)

Man erhält somit

$$e_x(\vec{r}) = - \frac{e^2}{4\pi^3} p_F^4 \quad , \quad (\text{II2.19})$$

und aus Gleichung (II2.12) ergibt sich

$$e_x(\vec{r}) = - e^2 \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} . \quad (\text{II2.20})$$

Dies ist das bekannte Diracsche Resultat [12].

II.2.4. Eine Herleitung des TFD-Modells

Insgesamt liefert somit das Modell des freien Fermigases die kinetische Energie-Dichte $\tau(\vec{r})$ und die Austauschenergie-Dichte als Funktionen der (homogenen) Dichte ρ . Eine der üblichen Herleitungen des TFD-Modells geht dann von der Annahme aus, daß sich für ein ortsabhängiges Potential $\hat{v}_{\text{eff}} \neq \text{konst.}$ die (konstante!) Fermienergie ϵ_F aus der Summe der kinetischen und der potentiellen Energie des letzten besetzten Zustands ergibt:

$$\epsilon_F = \frac{p_F(\vec{r})^2}{2m} + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad . \quad (\text{II2.21})$$

Auf der Basis dieser Hypothese wird der Fermiimpuls p_F eine ortsabhängige Funktion. Als Konsequenz der Gleichungen (II2.12), (II2.15) und (II2.19) werden dann auch ρ , τ und e_x ortsabhängige Funktionen und man erhält aus der Gleichung (II1.18) für die Gesamtenergie des Systems

$$\begin{aligned} E_{\text{TFD}} = & \int d^3r \, c_{k0} \, \rho(\vec{r})^{5/3} + \int d^3r \, \rho(\vec{r}) w(\vec{r}) \\ & + \frac{e^2}{2} \iint d^3r \, d^3r' \, \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3r \, c_{x0} \, \rho(\vec{r})^{4/3} \end{aligned} \quad (\text{II2.22})$$

$$\text{mit } c_{k0} = \frac{3}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \quad , \quad c_{x0} = e^2 \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad .$$

Dies ist das TFD-Energiefunktional. Die zumindest vom quantenmechanischen Standpunkt zunächst nicht sehr befriedigende Herleitung wird im Rahmen der Gradientenentwicklung (Kapitel II.4.) eine tiefergehende Berechtigung erfahren.

II.3. Das relativistische freie Fermigas

Wie beim nichtrelativistischen freien Fermigas setzen wir $\hat{v}_{\text{eff}} = \text{konst.} = 0$, so daß sich

$$\hat{h}_{\text{eff}} = \hat{t} = \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m$$

ergibt. Die Eigenfunktionen von $\hat{h}_{\text{eff}}$ sind Dirac-Spinoren

$$\hat{h}_{\text{eff}} |\vec{p} s \tau\rangle = \epsilon(p, \tau) |\vec{p} s \tau\rangle, \quad (\text{II3.1})$$

wobei die Variable τ kennzeichnet, ob es sich um Elektronen ($\tau = e^-$)- oder Positronen ($\tau = e^+$)-Wellenfunktionen handelt. Die Eigenwerte sind

$$\epsilon(p, \tau) = \begin{cases} +E_p & \text{für } \tau = e^- \\ -E_p & \text{für } \tau = e^+ \end{cases} \quad \text{mit } E_p = \sqrt{p^2 + m^2}, \quad (\text{II3.2})$$

und die Spinoren lauten in Ortsdarstellung

$$\varphi_{\vec{p} s \tau}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{p} s \tau \rangle = e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} \cdot N(p) u_{s \tau}(\vec{p}) \quad (\text{II3.3})$$

$$\text{mit } N(p) = \left(\frac{E_p + m}{2E_p} \right)^{1/2} \quad (\text{II3.4})$$

$$\text{und } u_{s(e^-)}(\vec{p}) = \begin{pmatrix} \chi_s \\ \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E_p + m} \chi_s \end{pmatrix}, \quad u_{s(e^+)}(\vec{p}) = \begin{pmatrix} -\frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E_p + m} \chi_s \\ \chi_s \end{pmatrix}. \quad (\text{II3.5})$$

Die χ_s sind für $s = \pm \frac{1}{2}$ wieder die Pauli-Spinoren (II2.5).

Das System $|\vec{p} s \tau\rangle$ erfüllt die Orthonormalitäts- und Vollständigkeits-Relationen

$$\langle p' s' \tau' | \vec{p} s \tau \rangle = (2\pi)^3 \delta(\vec{p} - \vec{p}') \delta_{ss'} \delta_{\tau\tau'}, \quad (\text{II3.6})$$

$$\sum_{s \tau} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} |\vec{p} s \tau\rangle \langle \vec{p} s \tau| = 1. \quad (\text{II3.7})$$

Das Symbol $\mathbb{1}$ in (II3.7) steht für die 4x4-Einheitsmatrix. Dies bedeutet insbesondere, daß die Spinoren $u_{ST}(\vec{p})$ die Relation

$$\sum_{ST} u_{ST}(\vec{p}) u_{ST}(\vec{p})^+ = \frac{2E_p}{E_p + m} \cdot \mathbb{1} = N(p)^{-2} \cdot \mathbb{1} \quad (\text{II3.7a})$$

erfüllen.

Wie im nichtrelativistischen Fall werden wir nun zunächst die Dichtematrix, dann kinetische Energie und Austauschenergie des freien Fermigas ausrechnen.

II.3.1. Die Dichtematrix

Nach Gleichung (II1.22) lautet der Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \theta(\epsilon_F - \hat{h}_{\text{eff}}) = \theta(\epsilon_F - \hat{t}) ,$$

wobei zu bemerken ist, daß hier jetzt sowohl ϵ_F als auch $\hat{t}$ die Ruhemasse m einschließen. Hiermit erhält man für die Dichtematrix

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \theta(\epsilon_F - \hat{t}) | \vec{r}' \rangle = \sum_{ST} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \langle \vec{r} | \theta(\epsilon_F - \hat{t}) | \vec{p}_{ST} \rangle \langle \vec{p}_{ST} | \vec{r}' \rangle . \quad (\text{II3.8})$$

Mit der relativistischen Definition des Fermiimpulses p_F

$$\epsilon_F = \sqrt{p_F^2 + m^2} \quad (\text{II3.9})$$

erhalten wir

$$\begin{aligned} \theta(\epsilon_F - \hat{t}) | \vec{p}_S(e^-) \rangle &= \theta(\epsilon_F - E_p) | \vec{p}_S(e^-) \rangle = \theta(\sqrt{p_F^2 + m^2} - \sqrt{p^2 + m^2}) | \vec{p}_S(e^-) \rangle \\ &= \theta(p_F^2 - p^2) | \vec{p}_S(e^-) \rangle \end{aligned} \quad (\text{II3.10})$$

$$\theta(\epsilon_F - \hat{t}) | \vec{p}_S(e^+) \rangle = \theta(\epsilon_F + E_p) | \vec{p}_S(e^+) \rangle = | \vec{p}_S(e^+) \rangle . \quad (\text{II3.11})$$

Somit ergibt sich für die Dichtematrix

$$\begin{aligned}
 \rho(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{\mathbf{s}} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \theta(p_F^2 - p^2) \langle \vec{r} | \vec{p} s(e^-) \rangle \langle \vec{p} s(e^-) | \vec{r}' \rangle \\
 &\quad + \sum_{\mathbf{s}} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \langle \vec{r} | \vec{p} s(e^+) \rangle \langle \vec{p} s(e^+) | \vec{r}' \rangle \\
 &= \int^{p_F} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{i\vec{p}(\vec{r}-\vec{r}')} N(p)^2 \sum_{\mathbf{s}} u_{\mathbf{s}(e^-)}(\vec{p}) u_{\mathbf{s}(e^-)}^+(\vec{p}) \\
 &\quad + \int^{\infty} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{i\vec{p}(\vec{r}-\vec{r}')} N(p)^2 \sum_{\mathbf{s}} u_{\mathbf{s}(e^+)}(\vec{p}) u_{\mathbf{s}(e^+)}^+(\vec{p}) \\
 &= \int^{p_F} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{i\vec{p}(\vec{r}-\vec{r}')} N(p)^2 \begin{pmatrix} 1 & \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E_p + m} \\ \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E_p + m} & \frac{p^2}{(E_p + m)^2} \end{pmatrix} \\
 &\quad + \int^{\infty} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{i\vec{p}(\vec{r}-\vec{r}')} N(p)^2 \begin{pmatrix} \frac{p^2}{(E_p + m)^2} & \frac{-\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E_p + m} \\ \frac{-\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E_p + m} & 1 \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

Der aus der Gesamtheit aller besetzten Positronenzustände resultierende zweite Term liefert einen divergenten Beitrag und wird im folgenden weggelassen. Setzen wir noch die Definition (II3.4) der Normierungskonstanten ein, so erhalten wir

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \int^{p_F} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{i\vec{p}(\vec{r}-\vec{r}')} \frac{1}{2E_p} \begin{pmatrix} (E_p + m) & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & (E_p - m) \end{pmatrix}. \quad (\text{II3.12})$$

Die Einteilchendichte ergibt sich nach (II1.23) zu

$$\rho(\vec{r}) = \text{tr}_{\mathbf{d}} \rho(\vec{r}, \vec{r}) = 2 \int^{p_F} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} = \frac{1}{3\pi^2} p_F^3. \quad (\text{II3.13})$$

Das Ergebnis für die Dichte des freien relativistischen Fermi-

gases ist also identisch mit dem nichtrelativistischen Resultat (II2.12). Lediglich der Zusammenhang zwischen p_F und ϵ_F ist jetzt durch die relativistische Gleichung (II3.9) gegeben.

II.3.2. Die kinetische Energie

Zur Berechnung der kinetischen Energie des relativistischen Fermigas bilden wir die Spur von $\hat{t}\hat{\rho}$ bezüglich des vollständigen Systems $|\vec{p}_{ST}\rangle$

$$\begin{aligned}\tilde{K} &= \text{Sp } \hat{t}\hat{\rho} = \sum_{ST} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \langle \vec{p}_{ST} | \hat{t}\hat{\rho} | \vec{p}_{ST} \rangle \\ &= \int d^3r \sum_{ST} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \langle \vec{p}_{ST} | \hat{t} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{p}_{ST} \rangle .\end{aligned}$$

Verwendet man

$$\begin{aligned}\langle \vec{p}_s(e^-) | \hat{t} &= \langle \vec{p}_s(e^-) | (+E_p) \\ \langle \vec{p}_s(e^+) | \hat{t} &= \langle \vec{p}_s(e^+) | (-E_p) ,\end{aligned}$$

so ergibt sich für die gemäß Gleichung (II2.13) definierte kinetische Energie-Dichte

$$\begin{aligned}\tilde{\tau}(\vec{r}) &= \sum_s \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} E_p \langle \vec{p}_s(e^-) | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \theta(\epsilon_F - \hat{t}) | \vec{p}_s(e^-) \rangle \\ &\quad - \sum_s \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} E_p \langle \vec{p}_s(e^+) | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \theta(\epsilon_F - \hat{t}) | \vec{p}_s(e^+) \rangle .\end{aligned} \quad (\text{II3.14})$$

Mit Hilfe von (II3.10) und (II3.11) erhält man

$$\begin{aligned}\tilde{\tau}(\vec{r}) &= \sum_s \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} E_p \theta(p_F^2 - p^2) \langle \vec{p}_s(e^-) | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{p}_s(e^-) \rangle \\ &\quad - \sum_s \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} E_p \langle \vec{p}_s(e^+) | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{p}_s(e^+) \rangle .\end{aligned}$$

Setzen wir schließlich die Ortsdarstellung (II3.3) der Spinoren ein und summieren über s , so ergibt sich

$$\tilde{\tau}(\vec{r}) = 2 \cdot \int^{p_F} \frac{d^3p}{(2\pi)^3} E_p - 2 \cdot \int^{\infty} \frac{d^3p}{(2\pi)^3} E_p .$$

Der zweite divergente Beitrag entsteht wieder durch die vollständige Besetzung aller Positronenzustände und wird fortan weggelassen. Somit erhalten wir

$$\begin{aligned}\tilde{\tau}(\vec{r}) &= 2 \int_0^{P_F} \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} E_p = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{P_F} dp p^2 \sqrt{p^2 + m^2} \\ &= \frac{m^4}{\pi^2} \frac{1}{8} [x(2x^2+1)(x^2+1)^{1/2} - \operatorname{arcsinh} x] \text{ mit } x := \frac{P_F}{m} . \quad (\text{II3.15})\end{aligned}$$

Es ist zu bemerken, daß die so berechnete Energie $\tilde{K}$ noch die Ruhemasse des Systems beinhaltet. Die "reine" kinetische Energie K ergibt sich folglich aus

$$K = \tilde{K} - \int d^3 r m \rho(\vec{r}) \quad (\text{II3.16})$$

und entsprechend die kinetische Energie-Dichte aus

$$\tau(\vec{r}) = \tilde{\tau}(\vec{r}) - m \rho(\vec{r}) . \quad (\text{II3.17})$$

Setzen wir noch (II3.13) ein, so erhalten wir schließlich

$$\begin{aligned}\tau(\vec{r}) &= \frac{m^4}{\pi^2} \left(\frac{1}{8} [x(2x^2+1)(x^2+1)^{1/2} - \operatorname{arcsinh} x] - \frac{1}{3} x^3 \right) \\ \text{mit } x &= \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{m} \rho^{1/3} . \quad (\text{II3.18})\end{aligned}$$

Berechnet man die Taylorentwicklung dieses Ausdrucks

$$\tau(\vec{r}) = \frac{m^4}{\pi^2} \left(\frac{1}{10} x^5 + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{(-)^n (2n-5)!!}{(2n+1)(2n-2)!!} x^{2n+1} \right) , \quad (\text{II3.19})$$

so zeigt sich, daß die ersten Ordnungen sich vernünftigerweise derart wegheben, daß der erste auftretende Term von fünfter Ordnung genau dem nichtrelativistischen Grenzfall (II2.16) entspricht.

II.3.3. Die Austauschenergie

Nach Gleichung (II1.24) ergibt sich die Austauschenergie für das Coulombpotential aus

$$E_x = - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \text{tr}_d \rho(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}', \vec{r}) .$$

Setzt man hierin die relativistische Dichtematrix (II3.12) ein, so ergibt sich für die gemäß (II2.17) definierte Austauschenergie-Dichte

$$e_x(\vec{r}) = - \frac{e^2}{2} \int^{P_F} \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \int^{P_F} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3} \int d^3r' \frac{e^{i(\vec{p}'-\vec{p}) \cdot (\vec{r}'-\vec{r})}}{|\vec{r}'-\vec{r}|} \frac{1}{4E_p E_{p'}} \text{tr}_d M(\vec{p}, \vec{p}') . \quad (\text{II3.20})$$

Die zu berechnende Spur lautet

$$\begin{aligned} \text{tr}_d M(\vec{p}, \vec{p}') &= \text{tr}_d \begin{pmatrix} (E_p + m) & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & (E_p - m) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} (E_{p'} + m) & \vec{\sigma} \cdot \vec{p}' \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p}' & (E_{p'} - m) \end{pmatrix} \\ &= \text{tr}(2\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot \vec{p}' + (E_p + m)(E_{p'} + m) \cdot 1 + (E_p - m)(E_{p'} - m) \cdot 1) \\ &= 2\text{tr}((\vec{p} \cdot \vec{p}') \cdot 1 + i\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \times \vec{p}' + (E_p E_{p'} + m^2) \cdot 1) \\ &= 4(\vec{p} \cdot \vec{p}' + E_p E_{p'} + m^2) = 2((E_p + E_{p'})^2 - (\vec{p} - \vec{p}')^2) . \end{aligned}$$

Substituiert man in (II3.20) weiterhin die Integrationsvariable $\vec{r}'$ wieder durch $\vec{y} = \vec{r}' - \vec{r}$ und führt dann die Fouriertransformation des Coulombpotentials durch

$$\int d^3r' \frac{e^{i(\vec{p}'-\vec{p}) \cdot (\vec{r}'-\vec{r})}}{|\vec{r}'-\vec{r}|} = \int d^3y \frac{1}{y} e^{i(\vec{p}'-\vec{p}) \cdot \vec{y}} = \frac{4\pi}{(\vec{p}'-\vec{p})^2} ,$$

so erhält man schließlich

$$e_x(\vec{r}) = - e^2 \pi \int_F \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \int_F \frac{d^3 p'}{(2\pi)^3} \frac{1}{(\vec{p}' - \vec{p})^2} \frac{(E_p + E_{p'})^2 - (\vec{p} - \vec{p}')^2}{E_p E_{p'}} .$$

Dieses Sechsfachintegral ist elementar integrierbar. Die Lösung lautet nach Jancovici [27]

$$e_x(\vec{r}) = - \frac{e^2 m^4}{(2\pi)^3} \left(\frac{2}{3} (x^2 - E_x^4) \ln(1+x^2) \right) + \frac{5}{3} x^4 + \frac{4}{3} x^3 E_x \operatorname{arcsinh} x - (\operatorname{arcsinh} x - x E_x)^2 \quad (\text{II3.21})$$

mit $x = \frac{p_F}{m} = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{m} \rho^{1/3}$ und $E_x = \sqrt{x^2 + 1}$.

Wie bei der kinetischen Energie-Dichte heben sich in der Taylorentwicklung dieses Ausdruckes

$$e_x(\vec{r}) \approx - \frac{e^2 m^4}{(2\pi)^3} \left(2x^4 - \frac{2}{9} x^6 \pm \dots \right) = - e^2 \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{4/3} + \frac{e^2}{m^2} \frac{\pi}{4} \rho^2 \pm \dots \quad (\text{II3.22})$$

die ersten Ordnungen derart weg, daß der erste auftretende Term von vierter Ordnung genau dem nichtrelativistischen Grenzfall (II2.20) entspricht.

II.4. Das Konzept der Gradientenentwicklung

Die Grundlage der Gradientenentwicklung ist die in Kapitel II.1. bewiesene Darstellung

$$\rho = \theta(\epsilon_F - \hat{h}_{\text{eff}})$$

des Dichteoperators. Zusätzlich nimmt man an, daß das effektive Einteilchenpotential in $\hat{h}_{\text{eff}} = \hat{t} + \hat{v}_{\text{eff}}$ lokal und nur ortsabhängig ist. Dann kann man $\hat{v}_{\text{eff}}$ formal mit ϵ_F zu einer "ortsabhängigen Fermienergie"

$$E_F(\vec{r}) = \epsilon_F - v_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (\text{II4.1})$$

zusammenfassen, so daß man für den Dichteoperator erhält

$$\rho = \theta(E_F(\vec{r}) - \hat{t}) \quad . \quad (\text{II4.2})$$

Diese Darstellung hat den Vorteil, daß sie formal mit der des freien Fermigas übereinstimmt. Entsprechend erhält man Dichtematrix und kinetische Energie wie beim freien Fermigas aus

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_s \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \langle \vec{r} | \theta(E_F(\vec{r}) - \hat{t}) | \vec{p}s(e^-) \rangle \langle \vec{p}s(e^-) | \vec{r}' \rangle \quad (\text{II4.3})$$

$$\tau(\vec{r}) = \sum_s \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} E_p \langle \vec{p}s(e^-) | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \theta(E_F(\vec{r}) - \hat{t}) | \vec{p}s(e^-) \rangle , \quad (\text{II4.4})$$

wobei im nichtrelativistischen Fall

$$\hat{t} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad , \quad E_p = \frac{p^2}{2m}$$

und im relativistischen Fall

$$\hat{t} = \vec{\alpha} \cdot \hat{\vec{p}} + \beta m \quad , \quad E_p = \sqrt{p^2 + m^2}$$

zu setzen ist mit den entsprechenden Pauli- (II2.4) bzw.

Dirac- (II3.3) Spinoren $|\vec{p}s(e^-)\rangle$. Sowohl in (II4.3) als auch in (II4.4) ist das Matricelement $\langle \vec{r} | \theta(E_F(\vec{r}) - \hat{t}) | \vec{p}s(e^-)\rangle$ zu berechnen. Es ist also notwendig, die Wirkung des Operators $\theta(E_F - \hat{t})$ auf die Eigenfunktionen $|\vec{p}s(e^-)\rangle$ von $\hat{t}$ zu kennen. Im Rahmen des freien Fermigas-Modells war diese leicht anzugeben, denn dort gilt (man vergleiche mit (II2.10) bzw. (II3.10))

$$\theta(E_F - \hat{t}) |\vec{p}s(e^-)\rangle = \theta(E_F - E_p) |\vec{p}s(e^-)\rangle \quad . \quad (\text{II4.5})$$

Jetzt ist E_F jedoch ortsabhängig, so daß der Kommutator $[\hat{E}_F, \hat{t}] \neq 0$ wird und damit die Wirkung von $\theta(E_F(\vec{r}) - \hat{t})$ auf $|\vec{p}s(e^-)\rangle$ nicht mehr einfach durch Gleichung (II4.5) gegeben ist.

Etwas abstrakter formuliert stellt sich damit die Frage nach der Berechnung einer Operatorfunktion $f(\hat{a} + \hat{b})$, die auf einen Eigenzustand des Operators $\hat{a}$ wirkt. Zur Beantwortung dieser Frage führen wir zunächst eine formale Laplace-Transformation der Operatorfunktion durch

$$f(\hat{a} + \hat{b}) = \int d\lambda \, c(\lambda) \exp(\lambda(\hat{a} + \hat{b})) \quad . \quad (\text{II4.6})$$

Definieren wir weiterhin einen Operator $\hat{K}(\lambda)$ durch die Gleichung

$$\hat{K}(\lambda) := \exp(-\lambda\hat{b}) \exp(\lambda(\hat{a} + \hat{b})) \exp(-\lambda\hat{a}) \quad , \quad (\text{II4.7})$$

so folgt

$$\begin{aligned} \exp(\lambda(\hat{a} + \hat{b})) |a\rangle &= \exp(\lambda\hat{b}) \hat{K}(\lambda) \exp(\lambda\hat{a}) |a\rangle \\ &= \exp(\lambda\hat{b}) \hat{K}(\lambda) \exp(\lambda a) |a\rangle \\ &= \exp(\lambda(a + \hat{b})) \hat{K}(\lambda) |a\rangle \quad . \end{aligned}$$

Hiermit erhalten wir

$$f(\hat{a} + \hat{b}) |a\rangle = \int d\lambda \, c(\lambda) \exp(\lambda(\hat{a} + \hat{b})) |a\rangle = \int d\lambda \, c(\lambda) \exp(\lambda(\hat{a} + \hat{b})) \hat{K}(\lambda) |a\rangle .$$

Entwickelt man den Operator $\hat{K}(\lambda)$ nach Potenzen von λ

$$\hat{K}(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \hat{O}_n \quad \text{mit} \quad \hat{O}_0 = \mathbf{1} , \quad (\text{II4.8})$$

so ergibt sich

$$f(\hat{a}+\hat{b}) |a\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\int d\lambda \, c(\lambda) \lambda^n \exp(\lambda(\hat{a}+\hat{b})) \right] \hat{O}_n |a\rangle .$$

Unter Verwendung der Laplace-Transformationsformel für die Ableitungen der Funktion f

$$f^{(n)}(\hat{Q}) = \int c(\lambda) \lambda^n \exp(\lambda \hat{Q}) d\lambda$$

erhält man schließlich

$$f(\hat{a}+\hat{b}) |a\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} f^{(n)}(\hat{a}+\hat{b}) \hat{O}_n |a\rangle . \quad (\text{II4.9})$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage der Gradientenentwicklung. Für die Operatoren $\hat{O}_n$ werden wir im folgenden eine allgemein gültige Rekursionsformel herleiten. Durch die Ableitung von Gleichung (II4.7) nach λ ergibt sich zunächst eine Differentialgleichung für $\hat{K}$:

$$\frac{\partial \hat{K}}{\partial \lambda} = \exp(-\lambda \hat{b}) \hat{a} \exp(\lambda \hat{b}) \hat{K} - \hat{K} \hat{a} .$$

Unter Verwendung der Operatorentwicklung [28]

$$\exp(\hat{x}) \hat{a} \exp(-\hat{x}) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \underbrace{[\hat{x}, [\hat{x}, [\dots [\hat{x}, \hat{a}] \dots]]}_{i \text{ mal}}$$

erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{K}}{\partial \lambda} &= \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i \hat{C}_i \hat{K} + [\hat{a}, \hat{K}] \\ \text{mit} \quad \hat{C}_i &= \frac{(-)^i}{i!} \underbrace{[\hat{b}, [\hat{b}, [\dots [\hat{b}, \hat{a}] \dots]]}_{i \text{ mal}} . \end{aligned} \quad (\text{II4.10})$$

Setzen wir weiterhin in diese Differentialgleichung die Reihenentwicklung (II4.8) des Operators $\hat{K}$ ein

$$\sum_{n=1}^{\infty} n \lambda^{n-1} \hat{O}_n = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^{k+i} \hat{C}_i \hat{O}_k + \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n [\hat{a}, \hat{O}_n] ,$$

so folgt mit der Substitution $k+i =: n$ des Summationsindex

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+1) \lambda^n \hat{O}_{n+1} = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \left(\sum_{i=1}^n \hat{C}_i \hat{O}_{n-i} \right) + \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n [\hat{a}, \hat{O}_n] .$$

Hieraus erhält man schließlich zu der Anfangsbedingung $\hat{O}_0 = \mathbf{1}$ durch Koeffizientenvergleich die allgemein gültige Rekursion

$$\hat{O}_1 = \sigma , \quad \hat{O}_{n+1} = \frac{1}{n+1} ([\hat{a}, \hat{O}_n] + \sum_{i=1}^n \hat{C}_i \hat{O}_{n-i}) . \quad (\text{II4.11})$$

Setzt man in (II4.9) nun wieder $f = \theta$, $\hat{a} = -\hat{t}$ und $\hat{b} = E_F(\vec{r})$ ein, so ergibt sich für die zu berechnenden Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \theta(E_F(\vec{r}) - \hat{t}) | \vec{p}s \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \theta^{(n)}(E_F(\vec{r}) - E_p) \langle \vec{r} | \hat{O}_n | \vec{p}s \rangle \\ &= \theta(E_F(\vec{r}) - \hat{t}) \langle \vec{r} | \vec{p}s \rangle + \sum_{n=2}^{\infty} \delta^{(n-1)}(E_F(\vec{r}) - E_p) \langle \vec{r} | \hat{O}_n | \vec{p}s \rangle . \end{aligned} \quad (\text{II4.12})$$

Man erkennt, daß die nullte Ordnung genau dem freien Fermi-gas-Modell entspricht, wobei E_F (im Gegensatz zu ϵ_F) jetzt aber eine ortsabhängige Funktion ist. Diese Tatsache ist die tiefergehende Berechtigung der obigen Herleitung des TFD-Modells (Kapitel II.2.4.). Denn die dort nur zur formalen Definition eines ortsabhängigen Fermiimpulses dienende Gleichung (II2.21) ist identisch mit Gleichung (II4.1), welche hier aber als Ausgangspunkt einer im Prinzip exakten Entwicklung des TFD-Energiefunktional in nullter Näherung liefert. Setzen wir (II4.12) in (II4.3) und (II4.4) ein, so erhalten wir für Dichtematrix und kinetische Energie-Dichte

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \rho_0(\vec{r}, \vec{r}') + \sum_{n=2}^{\infty} \int \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \delta^{(n-1)}(E_F(\vec{r}) - E_p) \langle \vec{r} | \hat{O}_n | \vec{p}s \rangle \langle \vec{p}s | \vec{r}' \rangle \quad (\text{II4.13})$$

$$\tau(\vec{r}) = \tau_0(\vec{r}) + \sum_{n=2}^{\infty} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} E_p \delta^{(n-1)}(E_F(\vec{r}) - E_p) \langle \vec{p}s | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{O}_n | \vec{p}s \rangle . \quad (\text{II4.14})$$

Hierin sind für $\rho_0(\vec{r}, \vec{r}')$ und $\tau_0(\vec{r})$ die Ergebnisse (II2.11) und (II2.15) des nichtrelativistischen bzw. (II3.12) und (II3.17) des relativistischen Fermigas jeweils mit ortsabhängiger Fermienergie einzusetzen.

Die für beliebige Spinoren Φ und Ψ gültige Aussage

$$\text{tr}_d [\Psi \Phi^\dagger] = \Phi^\dagger \Psi \quad (\text{Beweis analog (II1.23)})$$

ermöglicht es weiterhin, die Einteilchendichte $\rho(\vec{r})$ in einer zu (II4.14) analogen Form zu schreiben:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \text{tr}_d \rho(\vec{r}, \vec{r}) \\ &= \rho_0(\vec{r}) + \sum_{n=2}^{\infty} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \delta^{(n-1)}(E_F(\vec{r}) - E_p) \text{tr}_d [\langle \vec{r} | \hat{O}_n | \vec{p}s \rangle \langle \vec{p}s | \vec{r} \rangle] \\ &= \rho_0(\vec{r}) + \sum_{n=2}^{\infty} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \delta^{(n-1)}(E_F(\vec{r}) - E_p) \langle \vec{p}s | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{O}_n | \vec{p}s \rangle . \end{aligned} \quad (\text{II4.15})$$

Der Integrand in $\tau(\vec{r})$ unterscheidet sich von jenem in $\rho(\vec{r})$ nur um einen Faktor E_p .

Die Berechnung der Operatoren $\hat{O}_n$ gemäß der Rekursionsformel (II4.11) mit $\hat{a} = -\hat{t}$ und $\hat{b} = E_F(\vec{r})$ liefert schließlich Ausdrücke, deren Ortsabhängigkeit nur noch durch Funktionen von $E_F(\vec{r})$, $\vec{\nabla} E_F(\vec{r})$, $\Delta E_F(\vec{r})$, etc. gegeben ist. Man kann folglich $\rho(\vec{r}, \vec{r}')$, $\tau(\vec{r})$ und somit auch die Gesamtenergie (II1.18) des Systems ausschließlich als Funktional von $E_F(\vec{r})$, d.h. gemäß Gleichung (II4.1) als Funktional des effektiven Potentials $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ und dessen Gradienten darstellen (von hier rührt der Name "Gradientenentwicklung"). Die dem beschriebenen Formalismus zugrundeliegende Hypothese besteht in der Annahme, daß durch die dargelegte Entwicklung nach lokalen Operatoren HF-Resultate beliebig genau approximiert werden können. Diese Hypothese wird durch numerische Ergebnisse, so auch durch die

in der vorliegenden Arbeit präsentierten Resultate, gestützt, konnte allerdings bisher noch nicht in voller Allgemeinheit bewiesen werden. Zur genaueren Diskussion dieser Frage, insbesondere auch zur Untersuchung der Konvergenz der Gradientenentwicklung, bietet sich vorerst die Betrachtung exakt lösbarer Einteilchenprobleme wie etwa des harmonischen Oszillators oder des reinen Coulomb-Problems ohne Zweiteilchen-Wechselwirkung an. Vereinzelt Untersuchungen dieser Frage für andere Gradientenentwicklungstechniken liegen bereits vor [29-31].

Bei Vielteilchen-Problemen mit Zweiteilchen-Wechselwirkung, d.h. bei zunächst unbekanntem $\hat{v}_{\text{eff}}$, ist man allerdings ohnehin darauf angewiesen, die Gradientenentwicklung bei einer endlichen Ordnung abubrechen. Von wesentlicher Bedeutung ist hierbei, daß als Ordnungsparameter nicht die Potenz n der obigen Größe λ (Gleichung (II4.8)), d.h. der "Grad der Nichtkommutativität" von E_F und $\hat{t}$, dient, sondern statt dessen die "Höhe der Ableitungen" von E_F . In diesem Sinne sind dann z.B. die Terme ΔE_F und $(\nabla E_F)^2$ beide von zweiter Ordnung, gleichgültig von welchem der Operatoren $\hat{O}_n$ sie stammen. Da nach Gleichung (II4.1) die Ableitungen von E_F mit jenen von $-v_{\text{eff}}$ identisch sind, berücksichtigt man auf diese Weise, ausgehend von der freien Fermigas-Näherung $v_{\text{eff}} = \text{konst.}$, Ordnung für Ordnung eine stärkere Ortsabhängigkeit, d.h. höhere Gradienten des effektiven Potentials. Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Entwicklung nach der Ordnung der Gradienten von E_F völlig äquivalent zur sog. "quasiklassischen" Entwicklung nach Potenzen von $\hbar$ ist, denn jeder Ausdruck, der beispielsweise $(\vec{\nabla} E_F)$ enthält, entsteht nach der Rekursion (II4.11) letztenendes aus einem Kommutator von $\hat{t}$ und E_F , d.h. aus der Anwendung des Impulsoperators $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ auf E_F . Die Ordnung der Ableitung von E_F ist also stets gleich der Potenz von $\hbar$. Der sprachlichen Kürze halber werden wir im folgenden immer nur von Ordnungen von $\hbar$ reden.

Hat man nun die Dichtematrix bis zu einer gegebenen Ordnung in $\hbar$ berechnet, so könnte man im Prinzip das Energiefunktional (II1.18) nach $E_F(\vec{r})$ bzw. $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ variieren und dann durch

Lösung der Variationsgleichung das "beste" lokale Potential $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ bestimmen, d.h. dasjenige effektive Potential, das bis zur gegebenen Ordnung die Energie (II1.18) minimiert. Wie bereits angekündigt, wird in der vorliegenden Arbeit nicht so verfahren. Statt dessen werden wir aus $\rho(\vec{r})$, $\tau(\vec{r})$, $e_x(\vec{r})$ ordnungsweise die Funktion $E_F(\vec{r})$ eliminieren, so daß sich $\tau(\vec{r})$, $e_x(\vec{r})$ und schließlich die Gesamtenergie (II1.18) als Funktionale der Dichte $\rho(\vec{r})$ ergeben. In allen Rechnungen gehen wir dabei bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$.

II.5. Die nichtrelativistische Gradientenentwicklung

In diesem Kapitel wird die nichtrelativistische Gradientenentwicklung durchgeführt. Zunächst bestimmen wir mit Hilfe der Rekursionsformel (II4.11) die Matrixelemente $\langle \vec{r} | \hat{O}_n | \vec{p} s \rangle$. In den folgenden Abschnitten werden dann hieraus nacheinander die Dichtematrix $\rho(\vec{r}, \vec{r}')$, die kinetische Energie-Dichte $\tau(\vec{r})$ und die Austauschenergie-Dichte $e_x(\vec{r})$ ausgerechnet.

Als erstes sind die Operatoren $\hat{C}_i$ aus (II4.10) zu berechnen. Mit

$$\hat{a} = -\hat{t} = \frac{\Delta}{2m} \quad , \quad \hat{b} = E_F(\vec{r})$$

erhält man

$$\hat{C}_1 = -[\hat{b}, \hat{a}] = \left[\frac{\Delta}{2m}, E_F(\vec{r}) \right] = \frac{1}{2m}(\Delta E_F) + \frac{1}{m}(\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{\nabla}$$

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{2}[\hat{b}, [\hat{b}, \hat{a}]] = \frac{1}{2}[\hat{C}_1, E_F(\vec{r})] = \frac{1}{2m}(\nabla E_F)^2$$

$$\hat{C}_i = 0 \quad \text{für} \quad i > 2 \quad .$$

Aus der Rekursion (II4.11) ergibt sich dann

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \hat{C}_1 = \frac{1}{4m}(\Delta E_F) + \frac{1}{2m}(\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{\nabla}$$

$$\text{und} \quad \hat{O}_{n+1} = \frac{1}{n+1} ([\hat{a}, \hat{O}_n] + \hat{C}_1 \hat{O}_{n-1} + \hat{C}_2 \hat{O}_{n-2}) \quad . \quad (\text{II5.1})$$

Gleichung (II5.1) ist die allgemeingültige Rekursionsformel der Operatoren $\hat{O}_n$ im nichtrelativistischen Fall. Bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$ erhalten wir hieraus

$$\hat{O}_3 = \frac{1}{6m}(\nabla E_F)^2 + \frac{1}{6m^2} \sum_{i,j} (\partial_{ij}^2 E_F) \partial_{ij}^2$$

$$\hat{O}_4 = \frac{1}{8m^2} \sum_{i,j} (\partial_i E_F) (\partial_j E_F) \partial_{ij}^2 \quad .$$

Da die Summanden von $\hat{O}_2$ mindestens von erster Ordnung, die Operatoren $\hat{O}_3$ und $\hat{O}_4$ aber von zweiter Ordnung sind, muß

$$\hat{O}_5 = \frac{1}{5} \left(\left[\frac{\Delta}{2m}, \hat{O}_4 \right] + \hat{C}_1 \hat{O}_3 + \hat{C}_2 \hat{O}_2 \right)$$

mindestens von dritter Ordnung in $\hbar$ sein. Entsprechendes gilt für alle Operatoren $\hat{O}_n$ mit $n \geq 5$, d.h. die nichtrelativistische Gradientenentwicklung bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$ ergibt sich allein aus den Operatoren $\hat{O}_2$, $\hat{O}_3$ und $\hat{O}_4$. Die zur Berechnung der Dichtematrix und der kinetischen Energie-Dichte nötigen Matrixelemente dieser Operatoren lauten

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \hat{O}_2 | \vec{p}s \rangle &= \int d^3 r' \langle \vec{r} | \hat{O}_2 | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \vec{p}s \rangle \\ &= \int d^3 r' \delta(\vec{r} - \vec{r}') \left(\frac{1}{4m} (\Delta E_F) + \frac{1}{2m} (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{\nabla} \right) e^{i\vec{p}\vec{r}'} \chi_s \\ &= \left(\frac{1}{4m} (\Delta E_F) + \frac{i}{2m} (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{p} \right) \langle \vec{r} | \vec{p}s \rangle \end{aligned} \quad (\text{II5.2})$$

$$\langle \vec{r} | \hat{O}_3 | \vec{p}s \rangle = \left(\frac{1}{6m} (\nabla E_F)^2 - \frac{1}{6m^2} \sum_{ij} (\partial_{ij}^2 E_F) p_i p_j \right) \langle \vec{r} | \vec{p}s \rangle \quad (\text{II5.3})$$

$$\langle \vec{r} | \hat{O}_4 | \vec{p}s \rangle = \left(-\frac{1}{8m^2} \sum_{ij} (\partial_i E_F) (\partial_j E_F) p_i p_j \right) \langle \vec{r} | \vec{p}s \rangle \quad (\text{II5.4})$$

II.5.1. Die Dichtematrix

Setzen wir die Matrixelemente (II5.2), (II5.3) und (II5.4) in die allgemeine Gleichung für die Dichtematrix (II4.13) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, \vec{r}') &= \rho_0(\vec{r}, \vec{r}') + \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \left[\delta^{(1)}(E_F(\vec{r}) - E_p) \left(\frac{1}{4m} (\Delta E_F) + \frac{i}{2m} (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{p} \right) \right. \\ &\quad + \delta^{(2)}(E_F(\vec{r}) - E_p) \left(\frac{1}{6m} (\nabla E_F)^2 - \frac{1}{6m^2} \sum_{ij} (\partial_{ij}^2 E_F) p_i p_j \right) \\ &\quad \left. + \delta^{(3)}(E_F(\vec{r}) - E_p) \left(-\frac{1}{8m^2} \sum_{ij} (\partial_i E_F) (\partial_j E_F) p_i p_j \right) \right] \cdot \sum_s \langle \vec{r} | \vec{p}s \rangle \langle \vec{p}s | \vec{r}' \rangle. \end{aligned}$$

Führt man hierin die Definition

$$E_F(\vec{r}) = \frac{1}{2m} p_F(\vec{r})^2 \quad (\text{II5.5})$$

des "ortsabhängigen Fermiimpulses" $p_F(\vec{r})$ ein, so ergibt sich mit Hilfe der Formel

$$\delta^{(n)}(E_F(\vec{r}) - E_p) = \delta^{(n)}\left(\frac{p_F(\vec{r})^2 - p^2}{2m}\right) = (2m)^{n+1} \delta^{(n)}(p_F(\vec{r})^2 - p^2) \quad (\text{II5.6})$$

und der Vollständigkeitsrelation (II2.7a) der Paulispinoren schließlich

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, \vec{r}') &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{p_F(\vec{r})^3}{2\pi^2} \left[\frac{j_1(z)}{z} \right] + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p}(\vec{r}' - \vec{r})} \\ &\cdot [\delta'(p_F^2 - p^2) \left(\frac{1}{2} (\Delta p_F^2) + i(\vec{\nabla} p_F^2) \cdot \vec{p} \right) \\ &+ \delta''(p_F^2 - p^2) \left(\frac{1}{3} (\nabla p_F^2)^2 - \frac{2}{3} \sum_{ij} (\partial_{ij}^2 p_F^2) p_i p_j \right) \\ &+ \delta'''(p_F^2 - p^2) \left(-\frac{1}{2} \sum_{ij} (\partial_i p_F^2) (\partial_j p_F^2) p_i p_j \right)] \quad (\text{II5.7}) \end{aligned}$$

Sämtliche hierin auftretenden Integrale über d^3p können durch Substitution des Argumentes der δ -Funktionen und anschließen- der partieller Integration elementar gelöst werden (vgl. die Berechnung des Terms nullter Ordnung $\rho_0(\vec{r}, \vec{r}')$ (II2.11)). Das Endergebnis lautet

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, \vec{r}') &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{2\pi^2} (p_F(\vec{r}))^3 \left[\frac{1}{z} j_1(z) \right] + \frac{1}{4} (\vec{\nabla} p_F^2) \cdot \frac{\vec{Y}}{Y} [z j_0(z)] \\ &+ \frac{1}{24} \frac{(\Delta p_F^2)}{p_F(\vec{r})} [j_0(z) - z j_1(z)] + \frac{1}{12} \frac{1}{p_F(\vec{r})} \vec{\nabla} ((\vec{\nabla} p_F^2) \cdot \frac{\vec{Y}}{Y}) \frac{\vec{Y}}{Y} [z^2 j_0(z)] \\ &- \frac{1}{96} \frac{(\nabla p_F^2)^2}{p_F(\vec{r})^3} [j_0(z) - z j_1(z) + z^2 j_0(z)] + \frac{1}{32} \frac{1}{p_F(\vec{r})^3} ((\vec{\nabla} p_F^2) \cdot \frac{\vec{Y}}{Y})^2 \\ &\quad [z^2 j_0(z) - z^3 j_1(z)] \quad (\text{II5.8}) \end{aligned}$$

Hierin sind $j_0(z)$ und $j_1(z)$ die sphärischen Besselfunktionen

$$j_0(z) = \frac{\sin z}{z} , \quad j_1(z) = \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z} \quad (\text{II5.9})$$

von dem Argument

$$z = p_F(\vec{r}) \cdot |\vec{y}| \quad \text{mit} \quad \vec{y} = \vec{r}' - \vec{r} .$$

Unter Verwendung der Grenzwerte

$$\lim_{z \rightarrow 0} [j_1(z)/z] = \frac{1}{3}$$

$$\lim_{z \rightarrow 0} [j_0(z)] = 1$$

$$\lim_{z \rightarrow 0} [z j_1(z)] = \lim_{z \rightarrow 0} [z j_0(z)] = 0$$

erhält man für die Einteilchendichte das wohlbekannte Resultat

$$\rho(\vec{r}) = \text{tr}_d \rho(\vec{r}, \vec{r}) = \frac{p_F(\vec{r})^3}{3\pi^2} + \frac{1}{24\pi^2} \frac{\Delta p_F^2}{p_F(\vec{r})} - \frac{1}{96\pi^2} \frac{(\nabla p_F^2)^2}{p_F(\vec{r})^3} . \quad (\text{II5.10})$$

II.5.2. Die kinetische Energie

Zur Berechnung der kinetischen Energie sind die Matrixelemente (II5.2), (II5.3) und (II5.4) in die allgemeine Gleichung der kinetischen Energie-Dichte (II4.14) einzusetzen. Dies liefert mit Hilfe von (II5.5) und (II5.6)

$$\begin{aligned} \tau(\vec{r}) = & \tau_0(\vec{r}) + \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3p E_p [\delta'(p_F^2 - p^2) \left(\frac{1}{2} (\Delta p_F^2) + i(\vec{\nabla} p_F^2) \cdot \vec{p} \right) \\ & + \delta''(p_F^2 - p^2) \left(\frac{1}{3} (\nabla p_F^2)^2 - \frac{2}{3} \sum_{ij} (\partial_{ij}^2 p_F^2) p_i p_j \right) \\ & + \delta'''(p_F^2 - p^2) \left(-\frac{1}{2} \sum_{ij} (\partial_i p_F^2) (\partial_j p_F^2) p_i p_j \right)] . \end{aligned}$$

Mit $E_p = p^2/2m$ sind hierin alle auftretenden Integrale über d^3p analytisch lösbar. Das Endresultat lautet

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{10m\pi^2} p_F(\vec{r})^5 - \frac{1}{48m\pi^2} p_F(\vec{r}) (\Delta p_F^2) - \frac{1}{64m\pi^2} \frac{(\nabla p_F^2)^2}{p_F(\vec{r})} . \quad (\text{II5.11})$$

Damit haben wir die kinetische Energie-Dichte durch den ortsabhängigen Fermiimpuls und dessen Gradienten ausgedrückt. Verwendet man weiterhin den Zusammenhang (II5.10) zwischen Dichte und Fermiimpuls, so kann man aus (II5.11) die Größe $p_F(\vec{r})$ näherungsweise eliminieren. 'Näherungsweise' bedeutet hier, daß in Konsistenz mit der bisherigen Rechnung Gradienten von höherer als zweiter Ordnung vernachlässigt werden. Man spaltet die Dichte zunächst in einen Anteil nullter und einen Anteil zweiter Ordnung auf:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r}) \quad (\text{II5.12})$$

$$\text{mit } \rho_0(\vec{r}) = \frac{p_F(\vec{r})^3}{3\pi^2}$$

$$\text{und } \rho_2(\vec{r}) = \frac{1}{24\pi^2} \frac{\Delta p_F^2}{p_F(\vec{r})} - \frac{1}{96\pi^2} \frac{(\nabla p_F^2)^2}{p_F(\vec{r})^3} .$$

Mit $a := (3\pi^2)^{1/3}$ ergibt sich hieraus bis zur zweiten Ordnung

$$p_F^2 = a^2 (\rho - \rho_2)^{2/3} = a^2 \rho^{2/3} \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho}\right)^{2/3} = a^2 \rho^{2/3} - \frac{2}{3} a^2 \frac{\rho_2}{\rho^{1/3}}$$

$$(\vec{\nabla} p_F^2) = \frac{2}{3} a^2 \rho^{-1/3} (\vec{\nabla} \rho)$$

$$(\nabla p_F^2)^2 = \frac{4}{9} a^4 \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho^{2/3}} \quad (\text{II5.13})$$

$$(\Delta p_F^2) = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} p_F^2) = \frac{2}{3} a^2 \frac{\Delta \rho}{\rho^{1/3}} - \frac{2}{9} a^2 \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho^{4/3}} \quad (\text{II5.14})$$

$$\Rightarrow \rho_2(\vec{r}) = \frac{a}{36\pi^2} \frac{\Delta \rho}{\rho^{2/3}} - \frac{a}{72\pi^2} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho^{5/3}} \quad (\text{II5.15})$$

Setzen wir (II5.13) und (II5.14) in (II5.11) ein und verwenden außerdem

$$\begin{aligned} p_F^5 &= a^5 (\rho - \rho_2)^{5/3} = a^5 \rho^{5/3} \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho}\right)^{5/3} = a^5 \rho^{5/3} - \frac{5}{3} a^5 \rho^{2/3} \rho_2 \\ &= a^5 \rho^{5/3} - \frac{5}{3} \frac{a^6}{36\pi^2} \Delta \rho + \frac{5}{3} \frac{a^6}{72\pi^2} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} , \end{aligned}$$

so erhalten wir schließlich für die kinetische Energie-Dichte

$$\tau(\vec{r}) = \frac{3}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\vec{r})^{5/3} + \frac{1}{72m} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho(\vec{r})} - \frac{1}{12m} (\Delta \rho) \quad (\text{II5.16})$$

Der Term nullter Ordnung entspricht, wie erwartet, dem Ergebnis (II2.16) des freien Fermigases. Der $(\Delta \rho)$ -Term liefert keinen Beitrag zur kinetischen Energie, denn mit dem ersten Greenschen Theorem erhält man

$$\frac{1}{12m} \int d^3r (\Delta \rho) = \frac{1}{12m} \oint (\vec{\nabla} \rho) d\vec{f} = 0 \quad .$$

Das Oberflächenintegral verschwindet, wenn man die Integrationsfläche ins Unendliche ausdehnt, da in jedem physikalisch sinnvollen Problem $(\nabla \rho)$ schneller als r^{-2} abfällt.

II.5.3. Die Austauschenergie

Die Austauschenergie-Dichte lautet nach (II1.24) für das Coulomb-Potential

$$e_x(\vec{r}) = - \frac{e^2}{2} \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \text{tr}_d[\rho(\vec{r},\vec{r}')\rho(\vec{r}',\vec{r})] .$$

Setzt man hierin die Gradientenentwicklung (II5.8) der Dichtematrix ein und verwendet die allgemeingültige Aussage

$$\rho(\vec{r}',\vec{r}) = \rho(\vec{r},\vec{r}')^* ,$$

so erhält man bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$

$$\begin{aligned} e_x(\vec{r}) = & - \frac{e^2}{4\pi^4} \int d^3r' \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} (p_F(\vec{r}))^6 \left[\frac{j_1(z)^2}{z^2} \right] \\ & - \frac{1}{48} (\nabla p_F^2)^2 \left[\frac{1}{z} j_0(z) j_1(z) - j_1(z)^2 + z j_0(z) j_1(z) \right] \\ & + \frac{1}{16} ((\vec{\nabla} p_F^2) \cdot \frac{\vec{y}}{y})^2 \cdot [z^2 j_0(z)^2 + z j_0(z) j_1(z) - z^2 j_1(z)^2] \\ & + \frac{1}{12} p_F(\vec{r})^2 (\Delta p_F^2) \left[\frac{1}{z} j_0(z) j_1(z) - j_1(z)^2 \right] \\ & + \frac{1}{6} p_F(\vec{r})^2 \vec{\nabla} ((\vec{\nabla} p_F^2) \cdot \frac{\vec{y}}{y}) \frac{\vec{y}}{y} [z j_0(z) j_1(z)] . \end{aligned}$$

Zur Auswertung dieses Ausdrucks substituieren wir die Integrationsvariable

$$\vec{r}' \rightarrow \vec{y} := \vec{r}' - \vec{r} , \quad d^3r' \rightarrow d^3y .$$

Dann kann die Winkelintegration über $d\Omega_y$ ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden. Es verbleibt der Ausdruck

$$\begin{aligned}
 e_x(\vec{r}) &= - \frac{e^2}{\pi^3} p_F(\vec{r})^4 \int_0^\infty dy p_F(\vec{r}) \left[\frac{1}{z} j_1(z)^2 \right] \\
 &- \frac{e^2}{48\pi^3} \frac{(\nabla p_F^2)^2}{p_F(\vec{r})^2} \int_0^\infty dy p_F(\vec{r}) [z^3 j_0(z)^2 - z^3 j_1(z)^2 - j_0(z) j_1(z) + z j_1(z)^2] \\
 &+ \frac{e^2}{36\pi^3} (\Delta p_F^2) \int_0^\infty dy p_F(\vec{r}) [3z j_1(z)^2 - 3j_0(z) j_1(z) - 2z^2 j_0(z) j_1(z)] \\
 &= - \frac{e^2}{\pi^3} p_F(\vec{r})^4 I_1 - \frac{e^2}{48\pi^3} \frac{(\nabla p_F^2)^2}{p_F(\vec{r})^2} I_2 + \frac{e^2}{36\pi^3} (\Delta p_F^2) I_3 . \quad (\text{II5.17})
 \end{aligned}$$

Substituiert man weiterhin die Integrationsvariable

$$y \rightarrow z := p_F(\vec{r}) y , \quad dz = p_F(\vec{r}) dy , \quad (\text{II5.18})$$

so erhält man für den Term nullter Ordnung wie beim freien Fermigas (vgl. (II2.18))

$$I_1 = \int_0^\infty dy p_F(\vec{r}) \left[\frac{1}{z} j_1(z)^2 \right] = \int_0^\infty \frac{dz}{z} j_1(z)^2 = \frac{1}{4} .$$

Für das Integral I_2 ergeben sich nach Einsetzen der Definition (II5.9) der Besselfunktionen drei Terme

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \int_0^\infty dy p_F(\vec{r}) \left[-\left(\frac{\sin(2z)}{2z^2} - \frac{\cos(2z)}{z} \right) + \sin(2z) - z \cos(2z) \right] \\
 &= - I_{21} + I_{22} - I_{23} .
 \end{aligned}$$

Mit der Substitution (II5.18) erhält man für I_{21}

$$I_{21} = \int_0^\infty dz \left(\frac{\sin(2z)}{2z^2} - \frac{\cos(2z)}{z} \right) = \lim_{\substack{a \rightarrow 0 \\ b \rightarrow \infty}} \left[- \frac{\sin(2z)}{2z} \right]_a^b = 1 .$$

Die Stammfunktionen der Integrale I_{22} und I_{23} sind an der oberen Grenze $b \rightarrow \infty$ nicht definiert. Obwohl diese Integrale also im Riemannschen Sinn nicht existieren, sind sie dennoch

nicht divergent. Man kann ihnen durch die Einführung sogenannter Konvergenzfaktoren einen eindeutigen Wert zuordnen:

$$I_{22} = \int_0^{\infty} dz \sin(2z) := \lim_{\mu \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dz e^{-\mu z} \sin(2z) = \lim_{\mu \rightarrow 0} \left(\frac{2}{\mu^2 + 4} \right) = \frac{1}{2}$$

$$I_{23} = \int_0^{\infty} dz z \cos(2z) := \lim_{\mu \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dz e^{-\mu z} z \cos(2z) = \lim_{\mu \rightarrow 0} \left(\frac{\cos(2 \arctan \frac{2}{\mu})}{\mu^2 + 4} \right) = -\frac{1}{4} .$$

Die Einführung solcher Konvergenzfaktoren ist ein wohletabliertes Verfahren in der Fourieranalysis; so ist beispielsweise die Fouriertransformierte des Coulombpotentials nur im Sinne eines solchen Grenzprozesses definiert. Insgesamt erhalten wir damit für den zweiten Term aus Gleichung (II5.17)

$$+ \frac{e^2}{192\pi^3} \frac{(\nabla p_F^2)^2}{p_F(\vec{r})^2} .$$

Für das Integral I_3 ergibt sich mit der Definition (II5.9) der Besselfunktionen und der Substitution (II5.18)

$$\begin{aligned} I_3 &= \int_0^{\infty} dy p_F(\vec{r}) \left[-3 \left(\frac{\sin(2z)}{2z^2} - \frac{\cos(2z)}{z} \right) + \sin(2z) + \frac{\sin^2 z}{z} \right] \\ &= -3 I_{21} + I_{22} + \int_0^{\infty} dz \frac{\sin^2 z}{z} . \end{aligned}$$

Neben zwei konvergenten Beiträgen erhält man hier ein divergentes Integral, denn die Stammfunktion geht an der oberen Grenze $b \rightarrow \infty$ gegen Unendlich:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dz \frac{\sin^2 z}{z} &= \int_0^{\infty} dz \frac{1 - \cos(2z)}{2z} = \frac{1}{2} \lim_{b \rightarrow \infty} \int_0^b dt \frac{1 - \cos t}{t} \\ &= \frac{1}{2} \lim_{b \rightarrow \infty} (C + \ln b - \text{Ci}(b)) = \infty . \end{aligned}$$

C ist hierin die Eulersche Konstante und $\text{Ci}(b)$ steht für den Integralcosinus (dieser strebt für $b \rightarrow \infty$ gegen Null).

Die direkte Gradientenentwicklung der Austauschenergie-Dichte liefert somit ein divergentes Endergebnis. Diese Aussage steht im Einklang mit dem Resultat verschiedener Arbeiten [19,20,32], die mit Hilfe anderer Methoden ebenfalls divergente Ausdrücke erhielten. Die in der Literatur verbreitete Folgerung, daß die Gradientenentwicklung der Austauschenergie somit nicht existiere, ist jedoch ein Fehlschluß. Man kann nämlich beweisen, daß der Beitrag des divergenten Terms zur Austauschenergie endlich ist: Wir zeigen zunächst, daß mit einem konvergenten Integral I_3 der Beitrag dieses Terms verschwinden würde. Dies ergibt sich direkt aus dem ersten Greenschen Theorem:

$$\frac{e^2}{36\pi^3} \int d^3r (\Delta p_F^2) I_3 = \frac{e^2 I_3}{36\pi^3} \oint (\vec{\nabla} p_F^2) \cdot d\vec{f} \quad . \quad (II5.19)$$

Das Oberflächenintegral verschwindet, wenn man die Integrationsfläche ins Unendliche ausdehnt, denn durch Gleichung (II5.10) ist das asymptotische Verhalten von $p_F(\vec{r})^2$ mit der Asymptotik der Dichte $\rho(\vec{r})$ verknüpft. Fällt beispielsweise die Dichte wie $r^{-\alpha}$, so muß aufgrund von (II5.10) $p_F(\vec{r})^2$ für $\alpha > 2$ wie $r^{-2(\alpha-2)}$ gegen Null gehen; fällt $\rho(\vec{r})$ exponentiell, so gilt dies auch für $p_F(\vec{r})^2$; etc. In jedem physikalisch sinnvollen Problem fällt somit $(\vec{\nabla} p_F^2)$ schneller als r^{-2} , womit das Verschwinden des Oberflächenintegrals garantiert ist.

Da jedoch im vorliegenden Fall das Integral I_3 divergiert, ist der Beitrag dieses Terms zur Austauschenergie zunächst durch den Ausdruck (II5.19) lediglich nicht definiert. Der undefinierte Ausdruck entsteht offensichtlich durch die Substitution (II5.18). Um einen wohldefinierten Ausdruck zu erhalten, wendet man daher zuerst das Greensche Theorem an und führt danach die Substitution der Integrationsvariablen durch:

$$\begin{aligned}
 \int d^3 r (\Delta p_F^2) \int_0^\infty dy p_F(\vec{r}) K(z) &= \int_0^\infty dy \int d^3 r (\Delta p_F^2) p_F(\vec{r}) K(z) \\
 &= - \int_0^\infty dy \int d^3 r (\vec{\nabla} p_F^2) \cdot \vec{\nabla} (p_F(\vec{r}) K(z)) + \int_0^\infty dy \oint p_F(\vec{r}) K(z) (\vec{\nabla} p_F^2) \cdot d\vec{f} \\
 &= - \int_0^\infty dy \int d^3 r (\vec{\nabla} p_F^2) \cdot \frac{(\vec{\nabla} p_F^2)}{2 p_F(\vec{r})} (K(z) + z \frac{dK}{dz}) + \int_0^\infty dy G(y) \\
 &= - \int d^3 r \frac{(\nabla p_F^2)^2}{p_F(\vec{r})^2} \int_0^\infty dz \frac{1}{2} (K(z) + z \frac{dK}{dz}) + \int_0^\infty dy G(y) .
 \end{aligned}$$

Setzt man explizit $K(z) = (\sin z)^2/z$ ein, so ergibt sich

$$\int_0^\infty dz \frac{1}{2} (K(z) + z \frac{dK}{dz}) = \frac{1}{2} \int_0^\infty dz \sin(2z) = \frac{1}{2} I_{22} = \frac{1}{4} ,$$

und die Funktion $G(y)$ verschwindet identisch, denn für jedes vorgegebene $y \in [0, \infty)$ gilt

$$K(z) = K(p_F(\vec{r})y) = \frac{\sin^2(p_F(\vec{r})y)}{p_F(\vec{r})y} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} p_F(\vec{r})y$$

$$\Rightarrow G(y) = \oint p_F(\vec{r}) K(p_F(\vec{r})y) (\vec{\nabla} p_F^2) \cdot d\vec{f} = y \oint p_F(\vec{r})^2 (\vec{\nabla} p_F^2) \cdot d\vec{f} = 0 .$$

Somit liefert der dritte Term in (II5.17) insgesamt den Beitrag

$$- \frac{e^2}{144\pi^3} \frac{(\nabla p_F^2)^2}{p_F(\vec{r})^2} .$$

Damit lautet das Gesamtergebnis für die Austauschenergie-Dichte bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$

$$e_x(\vec{r}) = - \frac{e^2}{4\pi^3} p_F(\vec{r})^4 - \frac{e^2}{576\pi^3} \frac{(\nabla p_F^2)^2}{p_F(\vec{r})^2} . \quad (\text{II5.20})$$

Wie bei der kinetischen Energie-Dichte können wir in (II5.20) die Größe $p_F(\vec{r})$ bis zur zweiten Ordnung durch $\rho(\vec{r})$ substituieren. Aus (II5.12) und (II5.15) ergibt sich

$$\begin{aligned} p_F^4 &= a^4 (\rho - \rho_2)^{4/3} = a^4 \rho^{4/3} \left(1 - \frac{\rho_2}{\rho}\right)^{4/3} = a^4 \rho^{4/3} - \frac{4}{3} a^4 \rho^{1/3} \rho_2 \\ &= a^4 \rho^{4/3} - \frac{4}{3} \frac{a^5}{36\pi^2} \frac{\Delta\rho}{\rho^{1/3}} + \frac{4}{3} \frac{a^5}{72\pi^2} \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho^{4/3}} . \end{aligned}$$

Setzen wir diesen Ausdruck in (II5.20) ein, so erhalten wir mit (II5.13)

$$e_x(\vec{r}) = -e^2 \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} + \frac{e^2}{12\pi(3\pi^2)^{1/3}} \frac{\Delta\rho}{\rho^{1/3}} - \frac{19e^2}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho^{4/3}} .$$

Den $\Delta\rho$ -Term kann man wieder mit Hilfe des Greenschen Theorems umformen

$$\begin{aligned} \int d^3r \, c \, \rho^{-1/3} \Delta\rho &= -\int d^3r \, c \left(-\frac{1}{3}\right) \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho^{4/3}} + \oint c \, \rho^{-1/3} (\vec{\nabla}\rho) \cdot d\vec{f} \\ &= +\int d^3r \, \frac{c}{3} \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho^{4/3}} . \end{aligned}$$

Somit ergibt sich als Endergebnis

$$e_x(\vec{r}) = -e^2 \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} - \frac{7e^2}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho^{4/3}} . \quad (\text{II5.21})$$

Es ist an dieser Stelle anzumerken, daß Herman, Van Dyke und Ortenburger [26] bereits 1969 einen Ansatz für die Austauschenergie-Dichte zweiter Ordnung verwendet haben, dessen analytische Form mit dem Gradiententerm in (II5.21) identisch ist. Die Autoren konstruierten auf der Grundlage dieses Ansatzes in äußerst erfolgreicher Weise ein erweitertes X_α -Verfahren ($X_{\alpha\beta}$ -Methode). In dieser Rechnung wurde der Vorfaktor des Gradiententerms als optimierbarer Parameter behandelt.

Für Atome mit $18 \leq Z \leq 54$ lag der Koeffizient zwischen $0.0044 e^2$ und $0.0089 e^2$. Im Vergleich dazu beträgt der in dieser Arbeit berechnete theoretische Wert ungefähr $0.00167 e^2$. Dieser Wert stimmt mit einer Rechnung von Sham [33] überein, bei der allerdings die analytische Form der Inhomogenitätskorrektur vorausgesetzt wurde. Alle Versuche, den erfolgreichen, von Herman et al. intuitiv gefundenen Ansatz auf eine theoretische Grundlage zu stellen, scheiterten bislang an dem oben geschilderten Divergenzproblem.

II.6. Die relativistische Gradientenentwicklung

In diesem Kapitel wird der Versuch unternommen, die Gradientenentwicklung vollrelativistisch auf der Basis der Diracgleichung durchzuführen. Als erstes sind wieder die Operatoren $\hat{C}_i$ aus (II4.10) zu berechnen. Mit

$$\hat{a} = -\hat{t} = i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m, \quad \hat{b} = E_F(\vec{r})$$

erhält man

$$\hat{C}_1 = i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla}_{E_F} =: \hat{c} \quad \text{und} \quad \hat{C}_i = 0 \quad \text{für } i > 1.$$

Hierdurch vereinfacht sich die Rekursionsformel (II4.11) für die Operatoren $\hat{O}_n$ wesentlich:

$$\hat{O}_n = \frac{1}{n}([\hat{a}, \hat{O}_{n-1}] + \hat{c} \hat{O}_{n-2}) \quad \text{mit} \quad \hat{O}_0 = 1 \quad \text{und} \quad \hat{O}_1 = \sigma. \quad (\text{II6.1})$$

Mit der Definition des Mehrfachkommutators

$$K_j(\hat{x}) = \underbrace{[\hat{a}, [\hat{a}, [\dots [\hat{a}, \hat{x}] \dots]]}_{j \text{ mal}}$$

ergibt sich

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \hat{c} = \frac{1}{2!} K_0(\hat{c})$$

$$\hat{O}_3 = \frac{1}{3} [\hat{a}, \hat{O}_2] = \frac{1}{3!} K_1(\hat{c})$$

$$\hat{O}_4 = \frac{1}{4}([\hat{a}, \hat{O}_3] + \hat{c} \hat{O}_2) = \frac{1}{4!}([\hat{a}, K_1(\hat{c})] + 3\hat{c} K_0(\hat{c})) = \frac{1}{4!}(K_2(\hat{c}) + 3K_0(\hat{c}K_0(\hat{c}))).$$

Im folgenden beweisen wir durch vollständige Induktion, daß die Rekursion (II6.1) durch den Ausdruck

$$\hat{O}_n = \frac{1}{n!}(K_{n-2}(\hat{c}) + \sum_{i=0}^{n-4} (i+3) K_{(n-4)-i}(\hat{c}K_i(\hat{c}))) \quad (\text{II6.2})$$

bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$ aufgelöst wird: Es gelte die

Formel für alle $m \leq n$. Dann folgt

$$\begin{aligned}
 \hat{O}_{n+1} &= \frac{1}{n+1}([\hat{a}, \hat{O}_n] + \hat{c} \hat{O}_{n-1}) \\
 &= \frac{1}{n+1} \left(\frac{1}{n!}([\hat{a}, K_{n-2}(\hat{c})] + \sum_{i=0}^{n-4} (i+3) [\hat{a}, K_{n-4-i}(\hat{c} K_i(\hat{c}))]) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{(n-1)!} \hat{c} K_{n-3}(\hat{c}) + O(\hbar^3) \right) \\
 &= \frac{1}{(n+1)!} (K_{(n+1)-2}(\hat{c}) + \sum_{i=0}^{(n+1)-4} (i+3) K_{(n+1)-4-i}(\hat{c} K_i(\hat{c}))) \\
 &\qquad\qquad\qquad \text{q.e.d.}
 \end{aligned}$$

Alle hierin auftretenden Mehrfachkommutatoren lassen sich bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$ explizit ausrechnen. Als Endresultat (siehe Anhang V.1.) erhält man

$$\begin{aligned}
 \hat{O}_n &= \frac{1}{n!} \{ \hat{c}(-2\hat{a})^{n-2} \delta_{n<2} - \hat{d}(-2\hat{a})^{n-3} \delta_{n<3} - \hat{f}(-2\hat{a})^{n-3} \delta_{n<3} \\
 &\quad + (n-1) \hat{c}^2 (-2\hat{a})^{n-4} \delta_{n<4} - (n-3) \hat{g}(-2\hat{a})^{n-4} \delta_{n<4} + (n-4) \hat{h}(-2\hat{a})^{n-5} \delta_{n<5} \\
 &\quad - \frac{1}{2} (n^2 - n - 12) \hat{c} \hat{d} (-2\hat{a})^{n-5} \delta_{n<5} + \frac{1}{2} (n^2 - 3n - 10) \hat{k} (-2\hat{a})^{n-6} \delta_{n<6} \} \\
 &\qquad\qquad\qquad (\text{II 6.3})
 \end{aligned}$$

mit dem Symbol $\delta_{i<j} := \begin{cases} 0 & : i < j \\ 1 & : i \geq j \end{cases}$ und den Operatoren

$$\begin{aligned}
 \hat{c} &= i \vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla}_{E_F}) \quad , \quad \hat{d} = 2 (\vec{\nabla}_{E_F}) \cdot \vec{\nabla} \\
 \hat{f} &= (\Delta E_F) \quad , \quad \hat{g} = 2 (\vec{\nabla} [i \vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla}_{E_F})]) \cdot \vec{\nabla} \\
 \hat{h} &= 4 \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 E_F) \partial_{jk}^2 \quad , \quad \hat{k} = 4 \sum_{jk} (\partial_j E_F) (\partial_k E_F) \partial_{jk}^2 \quad .
 \end{aligned}$$

An dieser Stelle zeigt sich ein entscheidender Unterschied zur nichtrelativistischen Gradientenentwicklung. Während im relativistischen Fall sämtliche Operatoren $\hat{O}_n$ bis $n = \infty$ noch

Terme von erster und zweiter Ordnung in $\hbar$ beitragen, enthalten die Operatoren $\hat{O}_n$ der nichtrelativistischen Entwicklung ab $n = 5$ keine solchen Terme mehr, d.h. die Entwicklung bricht ab.

Unter Verwendung der Spinoren (II3.3) erhält man für die Matrixelemente der Operatoren $\hat{O}_n$ (siehe Anhang V.1.)

$$\begin{aligned} \langle \vec{p}s(e^-) | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{O}_n | \vec{p}s(e^-) \rangle &= \frac{1}{n!} \left\{ \frac{i}{E_p} (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{p} \delta_{n,2} \right. \\ &+ (n-1) 2^{n-4} [E_p^{n-6} \sum_{jk} (\partial_j E_F) (\partial_k E_F) p_j p_k \delta_{n<5} - E_p^{n-4} (\vec{\nabla} E_F)^2 \delta_{n<4}] \\ &+ 2^{n-3} [E_p^{n-5} \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 E_F) p_j p_k \delta_{n<4} - E_p^{n-3} (\Delta E_F) \delta_{n<3}] \} . \quad (II6.4) \end{aligned}$$

II.6.1. Die Dichte

Setzt man das Ergebnis (II6.4) in die allgemeingültige Gleichung (II4.15) für die Dichte ein, so erhält man durch Winkelintegration mit Hilfe der Gleichung

$$\int d\Omega_p \frac{p_j}{p} \frac{p_k}{p} = \frac{4\pi}{3} \delta_{jk}$$

und anschließender Summation über s

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \rho_0(\vec{r}) + \frac{1}{3\pi^2} \left\{ (\nabla E_F)^2 \cdot \left[-\frac{3}{8} \int_0^\infty p^2 dp \delta'''(E_F - E_p) \right. \right. \\ &+ \sum_{n=5}^\infty \frac{(n-1) 2^{n-4}}{n!} \int_0^\infty p^2 dp \delta^{(n-1)}(E_F - E_p) (p^2 E_p^{n-6} - 3E_p^{n-4})] \\ &\quad + (\Delta E_F) \cdot \left[-\frac{1}{2} \int_0^\infty p^2 dp \delta''(E_F - E_p) \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{n=4}^\infty \frac{2^{n-3}}{n!} \int_0^\infty p^2 dp \delta^{(n-1)}(E_F - E_p) (p^2 E_p^{n-5} - 3E_p^{n-3}) \right] \right\} \\ &= \rho_0(\vec{r}) + \frac{1}{3\pi^2} \{ f(E_F) (\nabla E_F)^2 + g(E_F) (\Delta E_F) \} . \end{aligned}$$

Zur weiteren Berechnung der Funktionen $f(E_F)$ und $g(E_F)$ substituieren wir die Integrationsvariable

$$p \rightarrow E_p = \sqrt{p^2 + m^2} \quad , \quad dp = \frac{E_p}{p} dE_p \quad .$$

Dies liefert

$$f(E_F) = -\frac{3}{8} \int_m^\infty dE_p \delta'''(E_F - E_p) p E_p + \sum_{n=5}^\infty \frac{(n-1) 2^{n-4}}{n!} \int_m^\infty dE_p \delta^{(n-1)}(E_F - E_p) (p^3 E_p^{n-5} - 3p E_p^{n-3})$$

$$g(E_F) = -\frac{1}{2} \int_m^\infty dE_p \delta''(E_F - E_p) p E_p + \sum_{n=4}^\infty \frac{2^{n-3}}{n!} \int_m^\infty dE_p \delta^{(n-1)}(E_F - E_p) (p^3 E_p^{n-4} - 3p E_p^{n-2}) \quad .$$

Durch sukzessive partielle Integration mit Hilfe der Formel

$$\int_m^\infty dE_p \delta^{(j)}(E_F - E_p) G(E_p) = \frac{d^j}{dE_p^j} G(E_p) \Big|_{E_p=E_F} = \frac{d^j}{dE_F^j} G(E_F)$$

erhält man schließlich für $f(E_F)$ und $g(E_F)$

$$f(E_F) = -\frac{3}{8} \frac{d^3}{dE_F^3} (p_F E_F) + \sum_{n=5}^\infty \frac{(n-1) 2^{n-4}}{n!} \frac{d^{n-1}}{dE_F^{n-1}} (p_F^3 E_F^{n-5} - 3p_F E_F^{n-3}) \quad (\text{II 6.5a})$$

$$g(E_F) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dE_F^2} (p_F E_F) + \sum_{n=4}^\infty \frac{2^{n-3}}{n!} \frac{d^{n-1}}{dE_F^{n-1}} (p_F^3 E_F^{n-4} - 3p_F E_F^{n-2}) \quad . \quad (\text{II 6.5b})$$

II.6.2. Die kinetische Energie

Analog zur Dichte erhält man die kinetische Energie-Dichte durch Einsetzen des Ausdruckes (II6.4) in Gleichung (II4.14). Da der Integrand gegenüber der Dichte (II4.15) lediglich einen zusätzlichen Faktor E_p enthält, ergibt sich für $\tau(\vec{r})$

$$\tau(\vec{r}) = \tau_O(\vec{r}) + \frac{1}{3\pi^2} \{h(E_F)(\nabla E_F)^2 + k(E_F)(\Delta E_F)\} \quad (\text{II6.6})$$

$$\text{mit } h(E_F) = -\frac{3}{8} \frac{d^3}{dE_F^3} (p_F E_F^2) + \sum_{n=5}^{\infty} \frac{(n-1)2^{n-4}}{n!} \frac{d^{n-1}}{dE_F^{n-1}} (p_F^3 E_F^{n-4} - 3p_F E_F^{n-2}) \quad (\text{II6.7a})$$

$$k(E_F) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dE_F^2} (p_F E_F^2) + \sum_{n=4}^{\infty} \frac{2^{n-3}}{n!} \frac{d^{n-1}}{dE_F^{n-1}} (p_F^3 E_F^{n-3} - 3p_F E_F^{n-1}) \quad (\text{II6.7b})$$

Der nächste Schritt besteht wie bei der nichtrelativistischen Gradientenentwicklung in der Elimination der Größe $E_F(\vec{r})$. Aufgrund der komplizierten Struktur von $\tau_O(\vec{r})$ (Gleichung (II3.17)) erweist sich diese Aufgabe hier als wesentlich umfangreicher.

Wir setzen

$$\rho(\vec{r}) = \rho_O(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r})$$

$$\text{mit } \rho_O(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} p_F(\vec{r})^3, \quad \rho_2(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \{f(E_F)(\nabla E_F)^2 + g(E_F)(\Delta E_F)\}$$

und

$$\tau(\vec{r}) = \tau_O(\vec{r}) + \tau_2(\vec{r})$$

$$\text{mit } \tau_O(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi^2} p_F(\vec{r}) (2p_F(\vec{r})^2 + m^2) \cdot E_F(\vec{r}) - \frac{m^4}{8\pi^2} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{p_F(\vec{r})}{m}\right) - m\rho(\vec{r})$$

$$\tau_2(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \{h(E_F)(\nabla E_F)^2 + k(E_F)(\Delta E_F)\} \quad .$$

Berücksichtigt man nur Terme bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$,
so ergibt sich hieraus

$$p_F = (3\pi^2)^{1/3} (\rho - \rho_2)^{1/3} = p_0 + p_2$$

$$\text{mit } p_0 = (3\pi^2)^{1/3} \rho^{1/3}, \quad p_2 = -\frac{\pi^2}{p_0^2} \rho_2 \quad (\text{II6.8})$$

$$\text{und } E_F = \sqrt{p_F^2 + m^2} = \sqrt{(p_0 + p_2)^2 + m^2} = E_0 + E_2$$

$$\text{mit } E_0 = \sqrt{p_0^2 + m^2} \quad \text{und} \quad E_2 = \frac{p_0}{E_0} p_2 = -\frac{\pi^2}{p_0 E_0} \rho_2. \quad (\text{II6.9})$$

Bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$ erhält man damit für den ersten
Term von $\tau_0(\vec{r})$

$$\begin{aligned} p_F (2p_F^2 + m^2) E_F &= (p_0 + p_2) (2(p_0 + p_2)^2 + m^2) (E_0 + E_2) \\ &= p_0 (2p_0^2 + m^2) E_0 + \frac{1}{E_0} (p_0^4 + 6p_0^2 E_0^2 + E_0^4) p_2. \end{aligned}$$

Analog ergibt sich für den zweiten Term

$$\begin{aligned} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{p_F}{m}\right) &= \ln\left(\frac{p_F}{m} + \frac{E_F}{m}\right) = \ln\left(\frac{p_0 + E_0}{m} + \frac{p_2 + E_2}{m}\right) \\ &= \ln\left(\frac{p_0 + E_0}{m} \cdot \left(1 + \frac{p_2 + E_2}{p_0 + E_0}\right)\right) = \ln\left(\frac{p_0 + E_0}{m}\right) + \ln\left(1 + \frac{p_2}{E_0}\right) \\ &= \operatorname{arcsinh}\left(\frac{p_0}{m}\right) + \frac{1}{E_0} p_2 + O(\hbar^4). \end{aligned}$$

Dies liefert insgesamt

$$\tau_0(\vec{r}) = \frac{m^4}{\pi^2} \left(\frac{1}{8} [x(2x^2 + 1) E_x - \operatorname{arcsinh} x] - \frac{1}{3} x^3 \right) - E_0 \rho_2 \quad (\text{II6.10})$$

$$\text{mit } x = \frac{p_0}{m} = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{m} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad \text{und} \quad E_x = \sqrt{x^2 + 1}. \quad (\text{II6.11})$$

Weiterhin erhält man aus (II6.8) und (II6.9)

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} E_F &= \vec{\nabla} E_O = \frac{dE_O}{d\rho} \vec{\nabla} \rho = \frac{\pi^2}{E_O p_O} \vec{\nabla} \rho \\ (\nabla E_F)^2 &= \frac{\pi^4}{E_O^2 p_O^2} (\nabla \rho)^2 = \frac{\pi^2}{3} \frac{p_O}{E_O^2} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \\ (\Delta E_F) &= \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} E_F) = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\pi^2}{E_O p_O} \vec{\nabla} \rho \right) = \frac{\pi^2}{E_O p_O} \Delta \rho - \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{1}{E_O p_O} + \frac{p_O}{E_O^3} \right) \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} .\end{aligned}$$

Für die Gesamtheit aller Terme zweiter Ordnung von $\tau(\vec{r})$ ergibt sich damit

$$\begin{aligned}\tau_2(\vec{r}) - E_O \rho_2(\vec{r}) &= \frac{1}{3\pi^2} ([h(E_O) - E_O f(E_O)] (\nabla E_F)^2 + [k(E_O) - E_O g(E_O)] (\Delta E_F)) \\ &= \frac{1}{3} \frac{1}{E_O p_O} [k(E_O) - E_O g(E_O)] (\Delta \rho) + \frac{1}{9} \left[\frac{p_O}{E_O^2} (h(E_O) - E_O f(E_O)) - \left(\frac{1}{E_O p_O} + \frac{p_O}{E_O^3} \right) \right. \\ &\quad \left. (k(E_O) - E_O g(E_O)) \right] \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} .\end{aligned}$$

Den $(\Delta \rho)$ -Term können wir wieder mit Hilfe des zweiten Green-schen Theorems transformieren

$$\begin{aligned}\int d^3r H(E_O) (\Delta \rho) &= - \int d^3r \vec{\nabla} (H(E_O)) \cdot (\vec{\nabla} \rho) + \oint H(E_O) (\vec{\nabla} \rho) \cdot d\vec{f} \\ &= \int d^3r \left(- \frac{\partial H}{\partial E_O} \frac{dE_O}{d\rho} \right) (\nabla \rho)^2 = \int d^3r \left(- \frac{1}{3} \frac{p_O^2}{E_O} \frac{\partial H}{\partial E_O} \right) \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} .\end{aligned}$$

Dies ergibt für die Terme zweiter Ordnung insgesamt

$$\tau_2(\vec{r}) - E_O \rho_2(\vec{r}) = \frac{1}{9} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \frac{p_O}{E_O^2} [h(E_O) - E_O f(E_O) - \frac{d}{dE_O} (k(E_O) - E_O g(E_O))] . \quad (\text{II6.12})$$

Transformiert man weiterhin auf die dimensionslosen Größen x und E_x (II6.11), so erhält man als Gesamtergebnis für die kinetische Energie-Dichte

$$\tau(\vec{r}) = \frac{m^4}{\pi^2} \left(\frac{1}{8} [x(2x^2+1)E_x - \operatorname{arcsinh} x] - \frac{1}{3} x^3 \right) + \frac{1}{72m} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \cdot B(x) \quad (\text{II6.13})$$

mit
$$B(x) = \frac{8x}{E_x^2} [h(mE_x) - mE_x f(mE_x) - \frac{1}{m} \frac{d}{dE_x} (k(mE_x) - mE_x g(mE_x))] . \quad (\text{II6.14})$$

Alle weiteren Bemühungen zielen darauf ab, die Funktion $B(x)$ in eine verwertbare Form zu bringen. Dies ist allerdings bislang noch nicht befriedigend gelungen. Durch Einsetzen der Definitionen (II6.5) und (II6.7) der Funktionen f , g , h und k und geeignetes Zusammenfassen der Terme (siehe Anhang V.1.) erhält man

$$B(x) = \frac{x}{E_x^2} \left(- \frac{d^2}{dE_x^2} (xE_x) + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{2^{n+1}}{(n+2)!} \frac{d^n}{dE_x^n} (x^3 E_x^{n-3} - 3xE_x^{n-1}) \right) .$$

Führt man die Differentiationen aus (siehe Anhang V.1.), so ergibt sich

$$B(x) = \frac{1}{E_x} \left(-2 + \frac{1}{x^2} + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{2^{n+1}}{(n+2)!} \sum_{i=0}^{n-1} a_{in} \left(\frac{1}{x^2} \right)^i \right) .$$

Die Koeffizienten a_{in} berechnen sich aus der Rekursion

$$a_{i(n+1)} = \begin{cases} (n+1)a_{0n} & : i = 0 \\ (n+1-2i)a_{in} - (2i-1)a_{(i-1)n} & : 0 < i < n \\ -(2n-1)a_{(n-1)n} & : i = n \end{cases}$$

zu den Anfangswerten $a_{03} = -12$, $a_{13} = 6$, $a_{23} = -9$.

Dies ist das vorläufige Endergebnis. Es ist bislang nicht gelungen, $B(x)$ durch elementare Funktionen auszudrücken. (Dies wäre z.B. möglich, wenn man eine Umformung der Art

$$\sum_{i=0}^{n-1} a_{in} \left(\frac{1}{x^2} \right)^i = \sum_j c_j(x) [D_j(x)]^n$$

durchführen könnte; dann ergäbe sich $B(x)$ im wesentlichen

als Summe von Exponentialfunktionen verschiedener Argumente.) Die komplizierte Struktur der Rekursion für die Koeffizienten a_{in} läßt folglich in der vorliegenden Form auch keine Aussage über den schwach relativistischen Grenzfall kleiner Dichten ($x \ll 1$) zu, insbesondere ist es nicht möglich, den korrekten nichtrelativistischen Grenzfall $B(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} 1$ nachzuweisen.

Es erschien daher am sinnvollsten, zunächst eine relativistische Gradientenentwicklung im Rahmen der Foldy-Wouthuysen-Methode zu formulieren. Diese Methode basiert im wesentlichen auf einer Entwicklung nach Potenzen von $(\frac{1}{m})$, d.h. hier werden, ausgehend vom nichtrelativistischen Grenzfall, sukzessive höhere relativistische Korrekturen berücksichtigt. Es sollte sich also im Rahmen dieser Näherung der nichtrelativistische Grenzfall in zwangloser Weise ergeben.

II.7. Die Gradientenentwicklung im Rahmen des Foldy-Wouthuysen-Formalismus

II.7.1. Die FW-Transformation

Das Verfahren von Foldy und Wouthuysen (FW) besteht in der systematischen Konstruktion einer kanonischen Transformation, welche die Dirac-Gleichung

$$\hat{h}_{\text{eff}} \varphi_v(\vec{r}) = (\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m + v_{\text{eff}}(\vec{r})) \varphi_v(\vec{r}) = \epsilon_v \varphi_v(\vec{r}) \quad (\text{II.7.1})$$

in zwei zweikomponentige Gleichungen entkoppelt [34]. Die erste geht im nichtrelativistischen Grenzfall in die Pauli-Gleichung über, während die zweite eine Beschreibung der Positronenzustände liefert.

Zunächst wird hierbei der Dirac-Hamiltonian in einen Anteil sog. gerader und einen Anteil ungerader Operatoren aufgespalten

$$h = \beta m + G + U \quad .$$

Gerade Operatoren haben die Struktur $G = \begin{pmatrix} g_1 & 0 \\ 0 & g_2 \end{pmatrix}$ mit 2x2-Matrizen g_1 und g_2 . Sie lassen bei ihrer Wirkung auf Spinoren große und kleine Komponenten entkoppelt. Dagegen bringt die Struktur ungerader Operatoren $U = \begin{pmatrix} 0 & u_1 \\ u_2 & 0 \end{pmatrix}$ die großen Komponenten nach unten und die kleinen Komponenten nach oben. Das Ziel des FW-Verfahrens besteht somit darin, eine Transformation zu konstruieren, welche die ungeraden Anteile des Dirac-Hamiltonian (in unserem Fall $U = \vec{\alpha} \cdot \vec{p}$) verschwinden läßt.

Für ein allgemeines ortsabhängiges Potential $v_{\text{eff}} \neq \text{konst.}$ läßt sich eine solche Transformation nicht in geschlossener Form angeben. Man kann jedoch eine Folge kanonischer Transformationen

$$\begin{aligned} h' &= e^{iS} h e^{-iS} \\ h'' &= e^{iS'} h' e^{-iS'} \\ &\vdots \\ h^{(n)} &= e^{iS^{(n-1)}} h^{(n-1)} e^{-iS^{(n-1)}} \end{aligned}$$

derart konstruieren, daß $h^{(n)}$ nur noch ungerade Operatoren der Ordnung $(\frac{1}{m})^n$ enthält.

Setzen wir für die erste Transformation

$$S := - \frac{i}{2m} \beta U \quad ,$$

so ergibt sich mit Hilfe der Reihenentwicklung

$$e^{iS} h e^{-iS} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \underbrace{[S, [S, [\dots [S, h] \dots]]}_{n \text{ mal}}$$

bis zur dritten Ordnung in $(\frac{1}{m})$

$$h' = \beta m + G' + U'$$

$$\text{mit} \quad G' = G + \frac{1}{2m} \beta U^2 - \frac{1}{8m^3} \beta U^4 - \frac{1}{8m^2} [U, [U, G]]$$

$$\text{und} \quad U' = \frac{1}{2m} \beta [U, G] - \frac{1}{3m^2} U^3 - \frac{1}{48m^3} \beta [U, [U, [U, G]]] \quad .$$

Wie gefordert, enthält h' nur noch ungerade Operatoren der Ordnung $(\frac{1}{m})^1$. Durch die zweite Transformation

$$S' := - \frac{i}{2m} \beta U'$$

ergibt sich

$$h'' = \beta m + G'' + U''$$

$$\text{mit} \quad G'' = G + \frac{1}{2m} \beta U^2 - \frac{1}{8m^3} \beta U^4 - \frac{1}{8m^3} \beta [U, G] \cdot [U, G]$$

$$\text{und} \quad U'' = \frac{1}{4m^2} [G, [G, U]] - \frac{1}{6m^3} \beta [U^3, G] - \frac{1}{8m^3} \beta ([U, G] U^2 + U^2 [U, G]) \quad .$$

U'' enthält nur noch ungerade Operatoren der Ordnung $(\frac{1}{m})^2$. Es zeigt sich, daß die folgenden Transformationen $S'' = -\frac{i}{2m} \beta U''$

und $S''' = -\frac{i}{2m} \beta U'''$ die ungeraden Operatoren der Ordnungen $(\frac{1}{m})^2$ und $(\frac{1}{m})^3$ wegtransformieren, aber dabei keine weiteren geraden Operatoren bis zur Ordnung $(\frac{1}{m})^3$ mehr liefern. Wir erhalten somit

$$h''' = \beta \left(m + \frac{1}{2m} U^2 - \frac{1}{8m^3} U^4 \right) - \frac{1}{8m^2} [U, [U, G]] - \frac{1}{8m^3} \beta [U, G]^2 + U \left(\frac{1}{m^4} \right) . \quad (\text{II}7.2)$$

Setzt man gemäß Gleichung (II7.1) $U = \vec{\alpha} \cdot \hat{\vec{p}} = -i \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla}$ und $G = v_{\text{eff}}(\vec{r})$ ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} U^2 &= (\vec{\alpha} \cdot \hat{\vec{p}}) (\vec{\alpha} \cdot \hat{\vec{p}}) = \hat{p}^2 , & U^4 &= \hat{p}^4 \\ [U, G] &= -i \vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} v_{\text{eff}}) , & [U, G]^2 &= -(\vec{\nabla} v_{\text{eff}})^2 \\ [U, [U, G]] &= -\Delta v_{\text{eff}} - 2 \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} v_{\text{eff}}) \times \hat{\vec{p}} . \end{aligned}$$

Während mit wachsender Ordnung in $(\frac{1}{m})$ die geraden Terme in $h^{(n)}$, welche G enthalten, immer kompliziertere Struktur zeigen, überzeugt man sich leicht von der Tatsache, daß jene geraden Operatoren, die G nicht enthalten, genau die Taylorentwicklung der Wurzelfunktion

$$\beta \sqrt{U^2 + m^2} = \beta \left(m + \frac{1}{2m} U^2 - \frac{1}{8m^3} U^4 + \frac{1}{16m^5} U^6 \pm \dots \right)$$

ergeben. Man kann also diese Terme partiell aufsummieren und erhält somit für den FW-transformierten Dirac-Hamiltonian

$$h_{\text{FW}} = \beta \sqrt{\hat{p}^2 + m^2} + v_{\text{eff}} + \frac{1}{8m^2} \Delta v_{\text{eff}} + \frac{1}{4m^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} v_{\text{eff}}) \times \hat{\vec{p}} + \frac{1}{8m^3} \beta (\nabla v_{\text{eff}})^2 . \quad (\text{II}7.3)$$

Es ist an dieser Stelle zu betonen, daß die G enthaltenden geraden Terme in $h^{(n)}$ nicht eindeutig festgelegt sind durch die Forderung, daß $h^{(n)}$ nur ungerade Operatoren der Ordnung $(\frac{1}{m})^n$ enthalten soll: Unterschiedliche Konstruktionsmethoden

[35] der kanonischen Transformationen liefern unterschiedliche Ergebnisse für $h^{(n)}$. Bestimmt man beispielsweise $h^{(n)}$ nicht nach dem obigen Prinzip

$$h^{(n)} = e^{iS^{(n-1)}} \dots e^{iS'} e^{iS} h e^{-iS} e^{-iS'} \dots e^{-iS^{(n-1)}}$$

sondern statt dessen durch

$$\tilde{h}^{(n)} = e^{i(\tilde{S}^{(n-1)} + \dots + \tilde{S}' + \tilde{S})} h e^{-i(\tilde{S} + \tilde{S}' + \dots + \tilde{S}^{(n-1)})},$$

wobei die Operatoren $\tilde{S}^{(k)}$ analog zu oben wieder durch $\tilde{S}^{(k)} := -\frac{i}{2m} \beta U^{(k)}$ definiert werden, dann tritt der Term dritter Ordnung $-\frac{1}{8m^3} \beta [U, G]^2$ in Gleichung (II7.2) nicht auf. Der Grund für diese Uneindeutigkeit liegt auf der Hand: Man kann, unabhängig von der Konstruktionsmethode, den transformierten Dirac-Hamiltonian stets in der Form

$$h^{(n)} = e^{iT_n} h e^{-iT_n}$$

schreiben. Die durch verschiedene Methoden gewonnenen Transformationen T_n können sich dabei jedoch ohne weiteres durch gerade Operatoren unterscheiden, ohne daß dadurch die geforderte Eigenschaft des Wegtransformierens aller ungeraden Operatoren bis zur Ordnung $(\frac{1}{m})^n$ beeinträchtigt wird. Allerdings stimmen in dem Term zweiter Ordnung

$$-\frac{1}{8m^2} [U, [U, G]]$$

sämtliche Methoden überein, denn dieser entsteht bereits durch die allererste Transformation, welche bei allen Methoden gleichermaßen durch $T_1 = -\frac{i}{2m} \beta U$ gegeben ist.

II.7.2. Das Konzept der Gradientenentwicklung

Im Rahmen des FW-Formalismus stellt sich die Gradientenentwicklung dar als eine doppelte Entwicklung zum einen nach Potenzen von $(\frac{1}{m})$, zum zweiten nach Ordnungen der Ableitung des effektiven Potentials, d.h. nach Potenzen von $\hbar$. Der FW-transformierte Hamiltonoperator (II7.3) enthält sowohl Terme von verschiedener Ordnung in $(\frac{1}{m})$ als auch Beiträge unterschiedlicher Ordnung in $\hbar$. In der vorliegenden Arbeit werden beide Entwicklungen bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt. Hierdurch tritt insbesondere das Mehrdeutigkeitsproblem bei der Entwicklung in $(\frac{1}{m})$ noch nicht auf.

Wie bisher werden Dichte und kinetische Energie-Dichte aus den Gleichungen

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{s}} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \langle \vec{p}s | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{p}s \rangle \quad (\text{II7.4})$$

$$\tau(\vec{r}) = \sum_{\vec{s}} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} E_p \langle \vec{p}s | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{\rho} | \vec{p}s \rangle - m\rho(\vec{r}) \quad (\text{II7.5})$$

berechnet, wobei jetzt aber der Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \theta(\epsilon_F - \hat{h}_{\text{eff}}) = \theta(\epsilon_F - t(\hat{p}) - v_{\text{eff}} - \frac{1}{8m^2} \Delta v_{\text{eff}} - \frac{1}{4m^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} v_{\text{eff}}) \times \hat{p})$$

einen geschwindigkeitsabhängigen Potentialterm (nämlich $-\frac{1}{4m^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} v_{\text{eff}}) \times \hat{p}$) enthält. Da dieser Term noch auf die ebenen Wellen $|\vec{p}s\rangle$ wirkt, kann man ihn nicht unter einer ortsabhängigen Fermienergie $E_F(\vec{r})$ subsummieren. Andererseits sind wegen des $\vec{\sigma}$ -Operators die Funktionen $\langle \vec{r} | \vec{p}s \rangle = e^{i\vec{p}\vec{r}} \chi_s$ keine Eigenfunktionen des Operators $\vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} v_{\text{eff}}) \times \hat{p}$, so daß man diesen Term auch nicht zur kinetischen Energie schlagen und damit als Anteil des Operators $\hat{a}$ auffassen kann. Es ist folglich unmöglich, den Dichteoperator wie bisher in der Form $\theta(E_F(\vec{r}) - t(\hat{p}))$ zu schreiben und damit die Gradientenentwicklung in der gewohnten Weise durchzuführen.

Einen Ausweg aus diesem Problem bietet die Tatsache, daß der kritische Term $(-\frac{1}{4m^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} v_{\text{eff}}) \times \hat{p})$ bereits von erster Ordnung in $\hbar$ ist: Wir schreiben zunächst den Dichteoperator in der Form

$$\hat{\rho} = \theta(\hat{A} + \hat{B}) \quad \text{mit} \quad \hat{A} = \epsilon_F^{-v_{\text{eff}}}(\vec{r}) - \frac{1}{8m^2} \Delta v_{\text{eff}}^{-t}(\hat{p})$$

$$\hat{B} = -\frac{1}{4m^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} v_{\text{eff}}) \times \hat{p}$$

und führen wieder die Laplace-Transformation durch

$$\theta(\hat{A} + \hat{B}) = \int d\lambda \, c(\lambda) \, e^{\lambda(\hat{A} + \hat{B})} = \int d\lambda \, c(\lambda) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} (\hat{A} + \hat{B})^n .$$

Damit ergibt sich für die Dichte

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{s}} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \langle \vec{p}_s | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \theta(\hat{A} + \hat{B}) | \vec{p}_s \rangle$$

$$= \int d^3 r' \sum_{\vec{s}} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \langle \vec{p}_s | \vec{r} \rangle \int d\lambda \, c(\lambda) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \langle \vec{r} | (\hat{A} + \hat{B})^n | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \vec{p}_s \rangle$$

$$= \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p}\vec{r}} \int d\lambda \, c(\lambda) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \left[\sum_{\vec{s}} \chi_{\vec{s}}^+ (\hat{A}(\vec{r}) + \hat{B}(\vec{r}))^n \chi_{\vec{s}} \right] e^{i\vec{p}\vec{r}} .$$

Da wir die Gradientenentwicklung insgesamt bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$ durchführen wollen und zugleich der Operator $\hat{B}$ schon von erster Ordnung ist, genügt es den Ausdruck $(\hat{A} + \hat{B})^n$ bis zu den quadratischen Termen in $\hat{B}$ auszuwerten:

$$(\hat{A} + \hat{B})^n = \hat{A}^n + \sum_{k=0}^{n-1} \hat{A}^{n-1-k} \hat{B} \hat{A}^k + \sum_{k=0}^{n-2} \sum_{j=0}^{n-2-k} \hat{A}^{n-2-k-j} \hat{B} \hat{A}^j \hat{B} \hat{A}^k + O(B^3) .$$

Das Ausführen der Spinsummen liefert

$$\sum_{\vec{s}} \chi_{\vec{s}}^+ \hat{A}^n \chi_{\vec{s}} = \sum_{\vec{s}} \chi_{\vec{s}}^+ \chi_{\vec{s}} \hat{A}^n = 2 \hat{A}^n .$$

Setzen wir weiterhin

$$\hat{B} = \sum_1 \sigma_1 \hat{D}_1 \quad \text{mit} \quad \hat{D} = - \frac{1}{4m^2} (\vec{\nabla} v_{\text{eff}}) \times \hat{p} , \quad (\text{II}7.6)$$

so ergibt sich für die Terme erster Ordnung in $\hat{B}$

$$\begin{aligned} \sum_s \chi_s^+ \hat{A}^j \hat{B} \hat{A}^k \chi_s &= \hat{A}^j \left[\sum_s \chi_s^+ \hat{B} \chi_s \right] \hat{A}^k \\ &= \hat{A}^j \sum_1 \hat{D}_1 \left[\sum_s \chi_s^+ \sigma_1 \chi_s \right] \hat{A}^k = 0 . \end{aligned}$$

Für alle Pauli-Spinmatrizen σ_1 verschwindet der Ausdruck in eckigen Klammern. Die Terme erster Ordnung in $\hat{B}$ liefern somit keinen Beitrag. In zweiter Ordnung erhält man

$$\begin{aligned} \sum_s \chi_s^+ \hat{A}^i \hat{B} \hat{A}^j \hat{B} \hat{A}^k \chi_s &= \hat{A}^i \left(\sum_{lm} \hat{D}_1 \hat{A}^j \hat{D}_m \hat{A}^k \right) \left[\sum_s \chi_s^+ \sigma_1 \sigma_m \chi_s \right] \\ &= \hat{A}^{i+j+k} \sum_{lm} \hat{D}_1 \hat{D}_m \left[\sum_s \chi_s^+ (\delta_{lm} + i \sum_n \epsilon_{lmn} \sigma_n) \chi_s \right] \\ &= \hat{A}^{i+j+k} 2 \sum_1 \hat{D}_1 \hat{D}_1 = 2 \hat{A}^{i+j+k} \hat{D}^2 . \end{aligned}$$

Somit ergeben die Spinsummen insgesamt bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$

$$\sum_s \chi_s^+ (\hat{A} + \hat{B})^n \chi_s = 2 \hat{A}^n + 2 \sum_{k=0}^{n-2} \sum_{j=0}^{n-2-k} \hat{A}^{n-2} \hat{D}^2 = 2 \hat{A}^n + n(n-1) \hat{A}^{n-2} \hat{D}^2 .$$

Für die Dichte erhält man hieraus

$$\begin{aligned}
 \rho(\vec{r}) &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p}\vec{r}} \left[2 \int d\lambda \, c(\lambda) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \hat{A}^n + \int d\lambda \, c(\lambda) \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-2)!} \hat{A}^{n-2} \hat{D}^2 \right] e^{i\vec{p}\vec{r}} \\
 &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p}\vec{r}} \left[2 \int d\lambda \, c(\lambda) e^{\lambda \hat{A}} + \int d\lambda \, c(\lambda) \lambda^2 e^{\lambda \hat{A}} \hat{D}^2 \right] e^{i\vec{p}\vec{r}} \\
 &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p}\vec{r}} \left[2\theta(\hat{A}) + \theta''(\hat{A}) \hat{D}^2 \right] e^{i\vec{p}\vec{r}} .
 \end{aligned}$$

Setzt man weiterhin

$$E_F(\vec{r}) := \epsilon_F - v_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (II7.7)$$

$$\text{und} \quad \hat{E}_F(\vec{r}) := E_F(\vec{r}) - \frac{1}{8m^2} \Delta v_{\text{eff}}(\vec{r}) , \quad (II7.8)$$

so ergibt sich aus der Definition des Operators $\hat{A}$

$$\begin{aligned}
 \rho(\vec{r}) &= 2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p}\vec{r}} \theta(\hat{E}_F(\vec{r}) - t(\hat{p})) e^{i\vec{p}\vec{r}} \\
 &+ \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{p}\vec{r}} \theta''(\hat{E}_F(\vec{r}) - t(\hat{p})) \hat{D}^2 e^{i\vec{p}\vec{r}} . \quad (II7.9)
 \end{aligned}$$

In völlig analoger Weise erhält man für die kinetische Energiedichte

$$\begin{aligned}
 \tau(\vec{r}) &= 2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} E_p e^{-i\vec{p}\vec{r}} \theta(\hat{E}_F(\vec{r}) - t(\hat{p})) e^{i\vec{p}\vec{r}} \\
 &+ \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} E_p e^{-i\vec{p}\vec{r}} \theta''(\hat{E}_F(\vec{r}) - t(\hat{p})) \hat{D}^2 e^{i\vec{p}\vec{r}} - m_0(\vec{r}) . \quad (II7.10)
 \end{aligned}$$

Mit den so erhaltenen Ausdrücken kann man die Gradientenentwicklung wie in Kapitel II.4. beschrieben durchführen. Es muß jedoch noch spezifiziert werden, was für den Operator $t(\hat{p})$ einzusetzen ist. Hier bieten sich zwei Möglichkeiten an: Will man mit den Gradiententermen bis zur Ordnung $(\frac{1}{m})^2$ kon-

sistent bleiben, so ist

$$t(\hat{p}) = m + \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad \text{und} \quad E_p = m + \frac{p^2}{2m}$$

zu setzen. Auf diese Weise erhält man im wesentlichen das nichtrelativistische Resultat (II5.16) zuzüglich eines relativistischen Korrekturterms, der durch die $\hat{D}^2$ -Ausdrücke entsteht. Summiert man dagegen die gradientenfreien Terme (wie im letzten Kapitel angedeutet) partiell auf, so ergibt sich der Wurzeloperator

$$t(\hat{p}) = \sqrt{\hat{p}^2 + m^2} \quad \text{und} \quad E_p = \sqrt{p^2 + m^2} \quad . \quad (\text{II7.11})$$

Die letztere Wahl hat den Vorteil, daß sich für die nullte Ordnung in $\hbar$ das vollrelativistische Resultat

$$\tilde{\tau}_0(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi^2} \tilde{p}_F(\vec{r}) (2\tilde{p}_F(\vec{r})^2 + m^2) \tilde{E}_F(\vec{r}) - \frac{m^4}{8\pi^2} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{\tilde{p}_F(\vec{r})}{m}\right) - m\rho(\vec{r})$$

mit $\tilde{E}_F(\vec{r}) = \sqrt{\tilde{p}_F(\vec{r})^2 + m^2}$ (II7.12)

ergibt. Die bei einer FW-Entwicklung bis zur Ordnung $(\frac{1}{m})^2$ implizit vorhandene schwachrelativistische Näherung kommt in diesem Fall also nur in den Gradiententermen zum tragen. Da der Term nullter Ordnung in $\hbar$ aber den Hauptbeitrag zur kinetischen Energie liefert, ist dessen korrekte Behandlung ausschlaggebend und somit die zweite Option (II7.11) vorzuziehen.

Führen wir nun die Gradientenentwicklung gemäß Kapitel II.4. durch, so ergeben sich Dichte und kinetische Energie-Dichte aus

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}_0(\vec{r}) + \sum_{n=2}^{\infty} 2 \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \delta^{(n-1)}(\tilde{E}_F(\vec{r}) - E_p) e^{-i\vec{p}\vec{r}} \hat{O}_n(\vec{r}) e^{i\vec{p}\vec{r}}$$

$$+ \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \delta'(\tilde{E}_F(\vec{r}) - E_p) e^{-i\vec{p}\vec{r}} \hat{D}^2 e^{i\vec{p}\vec{r}} \quad (\text{II7.13})$$

$$\begin{aligned} \tau(\vec{r}) = \tilde{\tau}_0(\vec{r}) + \sum_{n=2}^{\infty} 2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} E_p \delta^{(n-1)}(\tilde{E}_F(\vec{r}) - E_p) e^{-i\vec{p}\vec{r}} \hat{O}_n(\vec{r}) e^{i\vec{p}\vec{r}} \\ + \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} E_p \delta'(\tilde{E}_F(\vec{r}) - E_p) e^{-i\vec{p}\vec{r}} \hat{D}^2 e^{i\vec{p}\vec{r}} . \end{aligned} \quad (\text{II7.14})$$

$\rho_0(\vec{r})$ ergibt sich aus

$$\tilde{\rho}_0(\vec{r}) = \frac{\tilde{p}_F(\vec{r})^3}{3\pi^2} \quad (\text{II7.15})$$

und für $\tilde{\tau}_0(r)$ ist (II7.12) einzusetzen. Es sei an dieser Stelle betont, daß, den Definitionsgleichungen (II7.7) und (II7.8) entsprechend, die Größen $\tilde{E}_F$, $\tilde{p}_F$, $\tilde{\rho}_0$, $\tilde{\tau}_0$ im Unterschied zu E_F , p_F , ρ_0 , τ_0 bereits den Term zweiter Ordnung $-\frac{1}{8m^2}(\Delta v_{\text{eff}})$ enthalten. Dessen Beiträge werden wir in einer Zusatzrechnung später noch abseparieren.

Zur Bestimmung der Operatoren $\hat{O}_n$ sind zunächst wieder die Operatoren $\hat{C}_i$ aus (II4.10) zu berechnen. Mit

$$\hat{a} = -t(\hat{p}) = -\sqrt{\hat{p}^2 + m^2} \quad \text{und} \quad \hat{b} = \tilde{E}_F(\vec{r})$$

ergibt sich bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$ (siehe Anhang V.2.)

$$\begin{aligned} \hat{C}_1 = [\hat{a}, \hat{b}] = \frac{1}{2}(\Delta \tilde{E}_F) [\hat{p}^2 + m^2]^{-1/2} - \frac{1}{2} \sum_{ij} (\partial_{ij}^2 \tilde{E}_F) \hat{p}_i \hat{p}_j [\hat{p}^2 + m^2]^{-3/2} \\ + i(\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} [\hat{p}^2 + m^2]^{-1/2} \end{aligned}$$

$$\hat{C}_2 = -\frac{1}{2}((\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}})^2 [\hat{p}^2 + m^2]^{-3/2} + \frac{1}{2}(\vec{\nabla} \tilde{E}_F)^2 [\hat{p}^2 + m^2]^{-1/2}$$

$$\hat{C}_i = 0 \quad \text{für} \quad i > 2 .$$

Aus der Rekursion (II4.11) ergeben sich dann die Operatoren $\hat{O}_n$ zu

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \hat{C}_1 \quad (\text{II7.16})$$

$$\begin{aligned} \hat{O}_3 = \frac{1}{6} \{ (\nabla \hat{E}_F)^2 [\hat{p}^2 + m^2]^{-1/2} - ((\vec{\nabla} \hat{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}})^2 [\hat{p}^2 + m^2]^{-3/2} \\ - \sum_{i,j} (\partial_{ij}^2 \hat{E}_F) \hat{p}_i \hat{p}_j [\hat{p}^2 + m^2]^{-1} \} \quad (\text{II7.17}) \end{aligned}$$

$$\hat{O}_4 = - \frac{1}{8} ((\vec{\nabla} \hat{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}})^2 [\hat{p}^2 + m^2]^{-1} . \quad (\text{II7.18})$$

Ab $n = 5$ enthalten die Operatoren $\hat{O}_n$ wie bei der nichtrelativistischen Gradientenentwicklung keine Beiträge mehr von erster und zweiter Ordnung in $\hbar$. Die Summe über n bricht also bei $n = 4$ ab.

II.7.3. Die Dichte

Setzt man die Operatoren $\hat{O}_2$, $\hat{O}_3$, $\hat{O}_4$ und $\hat{D}$ in die Gleichung (II7.13) für die Dichte ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) = & \tilde{\rho}_O(\vec{r}) + 2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \{ \delta'(\tilde{E}_F - E_p) \cdot \left[\frac{1}{4} (\Delta \tilde{E}_F) \cdot \frac{1}{E_p} + i (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \vec{p} \frac{1}{E_p} \right. \\ & - \frac{1}{4} \sum_{ij} (\partial_{ij}^2 \tilde{E}_F) p_i p_j \frac{1}{E_p^3} + \frac{1}{32m^4} \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} \epsilon_{i'jk} (\partial_i v_{eff}) (\partial_{i'} v_{eff}) p_j p_{j'} \left. \right] \\ & + \delta''(\tilde{E}_F - E_p) \cdot \left[\frac{1}{6} (\nabla \tilde{E}_F)^2 \frac{1}{E_p} - \frac{1}{6} (\vec{\nabla} \tilde{E}_F \cdot \vec{p})^2 \frac{1}{E_p^3} - \frac{1}{6} \sum_{ij} (\partial_{ij}^2 \tilde{E}_F) p_i p_j \frac{1}{E_p^2} \right] \\ & + \delta'''(\tilde{E}_F - E_p) \cdot \left[- \frac{1}{8} (\vec{\nabla} \tilde{E}_F \cdot \vec{p})^2 \frac{1}{E_p^2} \right] . \end{aligned}$$

Analog zur Rechnung in Kapitel II.6.1. erhält man hieraus durch Integration des Winkelanteils und anschließender partieller Integration mit der Substitution $p \rightarrow E_p$ schließlich

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) = & \tilde{\rho}_O(\vec{r}) + \frac{1}{3\pi^2} \{ (\nabla \tilde{E}_F)^2 \left[- \frac{1}{8} \frac{\tilde{E}_F}{\tilde{p}_F^3} + \frac{3}{8} \frac{\tilde{p}_F}{\tilde{E}_F^2} - \frac{1}{4} \frac{\tilde{p}_F^3}{\tilde{E}_F^4} \right] \right. \\ & + (\nabla v_{eff})^2 \left[\frac{1}{4} \frac{\tilde{p}_F^3}{m^4} + \frac{3}{16} \frac{\tilde{p}_F}{m^2} \right] \\ & + (\Delta \tilde{E}_F) \left[- \frac{1}{4} \frac{\tilde{p}_F}{\tilde{E}_F} + \frac{1}{4} \frac{\tilde{E}_F}{\tilde{p}_F} + \frac{1}{6} \frac{\tilde{p}_F^3}{\tilde{E}_F^3} \right] \} . \end{aligned}$$

Bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$ ergibt sich aus (II7.7) und (II7.8)

$$(\nabla \tilde{E}_F)^2 = (\nabla E_F)^2 \quad \text{und} \quad (\nabla v_{eff})^2 = (\nabla E_F)^2 .$$

Somit erhält man für die Dichte

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}_0(\vec{r}) + \frac{1}{3\pi^2} \{f(E_F)(\nabla E_F)^2 + g(E_F)(\Delta E_F)\}$$

$$\text{mit} \quad f(E_F) = -\frac{1}{8} \frac{E_F}{p_F^3} + \frac{3}{8} \frac{p_F}{E_F^2} - \frac{1}{4} \frac{p_F^3}{E_F^4} + \frac{p_F^3}{4m^4} + \frac{3}{16} \frac{p_F}{m^2} \quad (\text{II7.19a})$$

$$\text{und} \quad g(E_F) = -\frac{1}{4} \frac{p_F}{E_F} + \frac{1}{4} \frac{E_F}{p_F} + \frac{1}{6} \frac{p_F^3}{E_F^3} \quad (\text{II7.19b})$$

Um die verschiedenen Ordnungen innerhalb von $\rho(\vec{r})$ konsistent behandeln zu können, ist es nun noch erforderlich, den Anteil zweiter Ordnung in $\hbar$ aus $\tilde{\rho}_0(\vec{r})$ abzuseparieren: Aus (II7.7) und (II7.8) erhalten wir

$$\tilde{E}_F(\vec{r}) = E_F(\vec{r}) + \frac{1}{8m^2} (\Delta E_F(\vec{r})) \quad (\text{II7.20})$$

Hieraus folgt bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$

$$\tilde{E}_F^2 = E_F^2 + \frac{1}{4m^2} E_F (\Delta E_F) \quad (\text{II7.21})$$

und damit

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_0(\vec{r}) &= \frac{1}{3\pi^2} \tilde{p}_F^3 = \frac{1}{3\pi^2} [\tilde{E}_F^2 - m^2]^{3/2} = \frac{1}{3\pi^2} [p_F^2 + \frac{1}{4m^2} E_F (\Delta E_F)]^{3/2} \\ &= \frac{1}{3\pi^2} p_F^3 [1 + \frac{1}{4m^2} \frac{E_F}{p_F^2} (\Delta E_F)]^{3/2} = \frac{1}{3\pi^2} p_F^3 + \frac{1}{8\pi^2} \frac{p_F E_F}{m^2} (\Delta E_F) \end{aligned}$$

Somit erhalten wir insgesamt für die Dichte

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \tilde{\rho}_2(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r})$$

$$\text{mit} \quad \rho_0(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} p_F^3$$

$$\tilde{\rho}_2(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi^2} \frac{p_F E_F}{m^2} (\Delta E_F) \quad (\text{II7.22})$$

$$\rho_2(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \{f(E_F)(\nabla E_F)^2 + g(E_F)(\Delta E_F)\} \quad .$$

II.7.4. Die kinetische Energie

Setzt man die Operatoren $\hat{O}_2$, $\hat{O}_3$, $\hat{O}_4$ und $\hat{D}$ in die Gleichung (II7.14) für die kinetische Energie-Dichte ein, so ergibt sich völlig analog zur Berechnung der Dichte durch Integration über d^3p

$$\tau(\vec{r}) = \tilde{\tau}_O(\vec{r}) + \frac{1}{3\pi^2} \{h(E_F)(\nabla E_F)^2 + k(E_F)(\Delta E_F)\}$$

$$\text{mit } h(E_F) = -\frac{1}{8} \frac{E_F^3}{p_F^3} - \frac{1}{8} \frac{E_F}{p_F} + \frac{1}{2} \frac{p_F}{E_F} - \frac{1}{3} \frac{p_F^3}{E_F^3} + \frac{3}{16} \frac{p_F E_F^3}{m^4} + \frac{1}{8} \frac{p_F^3 E_F}{m^4} \quad (\text{II7.23a})$$

$$\text{und } k(E_F) = \frac{1}{4} \frac{E_F^2}{p_F} - \frac{1}{2} p_F + \frac{1}{4} \frac{p_F^3}{E_F^2} = \frac{1}{4} \frac{m^4}{p_F E_F^2} \quad (\text{II7.23b})$$

Aus Konsistenzgründen sind in $\tilde{\tau}_O(\vec{r})$ wiederum $\tilde{p}_F$, $\tilde{E}_F$ durch p_F , E_F und die entsprechenden Gradiententerme zweiter Ordnung zu substituieren: Mit (II7.20), (II7.21) und

$$\tilde{p}_F = [\tilde{E}_F^2 - m^2]^{1/2} = [p_F^2 + \frac{1}{4m^2} E_F (\Delta E_F)]^{1/2} = p_F + \frac{1}{8m^2} \frac{E_F}{p_F} (\Delta E_F)$$

erhält man für den ersten Term in $\tilde{\tau}_O(\vec{r})$ bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$

$$\begin{aligned} & \tilde{p}_F (2 \tilde{p}_F^2 + m^2) \tilde{E}_F \\ &= (p_F + \frac{1}{8m^2} \frac{E_F}{p_F} (\Delta E_F)) \cdot (2p_F^2 + m^2 + \frac{1}{2m^2} E_F (\Delta E_F)) \cdot (E_F + \frac{1}{8m^2} \Delta E_F) \\ &= p_F (2p_F^2 + m^2) E_F + \frac{1}{8m^2} (\Delta E_F) \frac{1}{p_F} ((E_F^2 + p_F^2)^2 + 4 E_F^2 p_F^2) \end{aligned}$$

Der zweite Term in $\tilde{\tau}_O(\vec{r})$ liefert:

$$\begin{aligned} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{\tilde{p}_F}{m}\right) &= \ln\left(\frac{\tilde{p}_F + \tilde{E}_F}{m}\right) = \ln\left(\frac{1}{m}\left(p_F + E_F + \frac{p_F + E_F}{p_F} \frac{(\Delta E_F)}{8m^2}\right)\right) \\ &= \ln\left(\frac{p_F + E_F}{m}\right) + \ln\left(1 + \frac{1}{p_F} \frac{(\Delta E_F)}{8m^2}\right) = \operatorname{arcsinh}\left(\frac{p_F}{m}\right) + \frac{1}{8m^2} \frac{1}{p_F} (\Delta E_F). \end{aligned}$$

Damit erhalten wir durch Einsetzen in (II7.12)

$$\tilde{\tau}_0(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi^2} p_F (2p_F^2 + m^2) E_F - \frac{m^4}{8\pi^2} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{p_F}{m}\right) - mp(\vec{r}) + \frac{1}{8\pi^2} \frac{E_F^2 p_F}{m^2} (\Delta E_F)$$

und schließlich insgesamt für die kinetische Energie-Dichte

$$\tau(\vec{r}) = \tau_0(\vec{r}) + \tilde{\tau}_2(\vec{r}) + \tau_2(\vec{r})$$

$$\text{mit } \tau_0(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi^2} p_F (2p_F^2 + m^2) E_F - \frac{m^4}{8\pi^2} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{p_F}{m}\right) - mp$$

$$\tilde{\tau}_2(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi^2} \frac{E_F^2 p_F}{m^2} (\Delta E_F) \quad (\text{II7.24})$$

$$\text{und } \tau_2(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \{h(E_F) (\nabla E_F)^2 + k(E_F) (\Delta E_F)\}.$$

Die weitere Eliminationsprozedur verläuft nun völlig analog zu jener von Kapitel II.6.2. Analog zu Gleichung (II6.12) erhalten wir jetzt für die Gesamtheit aller Terme zweiter Ordnung

$$[\tilde{\tau}_2(\vec{r}) - E_0(\vec{r}) \tilde{\rho}_2(\vec{r})] + [\tau_2(\vec{r}) - E_0(\vec{r}) \rho_2(\vec{r})].$$

Setzt man die Definitionen (II7.22) und (II7.24) von $\tilde{\rho}_2$ und $\tilde{\tau}_2$ ein, so zeigt sich, daß der erste Term verschwindet. Der in $\tilde{E}_F(\vec{r}) = E_F(\vec{r}) - \frac{1}{8m^2} (\Delta v_{\text{eff}})$ enthaltene Term zweiter Ordnung liefert also keinen zusätzlichen Beitrag zur kinetischen Energie-Dichte. Dies bedeutet insbesondere auch, daß die weitere Einschließung des Ausdruckes $\frac{1}{8m^3} \beta (\nabla v_{\text{eff}})^2$ aus Gleichung

(II7.3) keinen zusätzlichen Beitrag ergeben hätte. Zumindest bezüglich der dritten Ordnung in $(\frac{1}{m})$ hat also die Mehrdeutigkeit der FW-Entwicklung keine mehrdeutige Gradientenentwicklung zur Folge.

Insgesamt ergibt sich dann analog zu (II6.13) und (II6.14) für die kinetische Energie-Dichte

$$\tau(\vec{r}) = \frac{m^4}{\pi^2} \left(\frac{1}{8} [x(2x^2+1)E_x - \operatorname{arcsinh} x] - \frac{1}{3} x^3 \right) + \frac{1}{72m} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \cdot B(x) \quad (\text{II7.25})$$

mit $B(x) = \frac{8x}{E_x^2} [h(mE_x) - mE_x f(mE_x) - \frac{1}{m} \frac{d}{dE_x} (k(mE_x) - mE_x g(mE_x))]]$

und $x = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{m} \rho(\vec{r})^{1/3}, \quad E_x = \sqrt{x^2+1}.$

Setzt man die Definitionen (II7.19) und (II7.23) der Funktionen f, g, h und k ein, so erhält man schließlich

$$B(x) = \frac{1}{E_x} \left(1 + \frac{1}{2} x^4 - \left(\frac{x}{E_x} \right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{x}{E_x} \right)^4 \right). \quad (\text{II7.26})$$

Da im nichtrelativistischen Grenzfall $B(x \rightarrow 0) = 1$ gilt, stellt Gleichung (II7.25) eine vernünftige relativistische Erweiterung des nichtrelativistischen Ausdrucks (II5.16) dar.

II.8. Diskussion der Variationsgleichungen

In den bisherigen Kapiteln wurde die Gesamtenergie Coulombwechselwirkender Fermionensysteme im Rahmen verschiedener Näherungen als Funktional $E[\rho]$ der Dichte dargestellt. Die "beste" Dichte ergibt sich dann jeweils als Lösung der Variationsgleichung

$$\frac{\delta}{\delta \rho} (E[\rho] + v_0 \int d^3r \rho(\vec{r})) = 0 \quad (\text{II.8.1})$$

zu geeigneten Randbedingungen. Die Nebenbedingung konstanter Teilchenzahl ist mit einem Lagrange-Parameter v_0 in der Variationsgleichung bereits berücksichtigt. Abhängig von der jeweiligen Näherung des Energiefunktionals unterscheidet man die verschiedenen Modelle.

II.8.1. Das TF-Modell

Im TF-Energiefunktional berücksichtigt man nur die potentielle Energie und die kinetische Energie nullter Ordnung in $\hbar$:

$$E_{\text{TF}}[\rho] = \int d^3r c_{\text{ko}} \rho(\vec{r})^{5/3} + \int d^3r \rho(\vec{r}) w(\vec{r}) + e^2 \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

mit $c_{\text{ko}} = \frac{3}{10m} (3\pi^2)^{2/3}$. (II.8.2)

Das Variationsprinzip (II.8.1) ergibt mit diesem Funktional die Gleichung

$$\frac{5}{3} c_{\text{ko}} \rho(\vec{r})^{2/3} + w(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_0 = 0 . \quad (\text{II.8.3})$$

Setzen wir für das elektrostatische Gesamtpotential

$$v(\vec{r}) := w(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} , \quad (\text{II.8.4})$$

so ergibt sich aus (II8.3) die folgende Relation zwischen Dichte und Potential

$$\rho(\vec{r}) = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} m^{3/2} [-v(\vec{r}) - v_0]^{3/2} . \quad (\text{II8.5})$$

Mit Hilfe der Poissongleichung

$$\Delta v(\vec{r}) = -4\pi e^2 \rho(\vec{r}) - 4\pi e^2 \rho_n(\vec{r})$$

erhält man dann die TF-Gleichung in der gewohnten Form

$$\Delta v = - \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} e^2 m^{3/2} [-v - v_0]^{3/2} . \quad (\text{II8.6})$$

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich neutrale atomare und molekulare Systeme betrachtet. Für solche Systeme kann man beweisen, daß der Lagrange-Parameter v_0 verschwindet [36]. Ferner nehmen wir stets punktförmige Atomkerne an. Die Kernladungsdichte $\rho_n(\vec{r})$ ist somit eine Summe von δ -Funktionen, deren Wert im gesamten Raum außer an den Ladungszentren verschwindet. Da an den Ladungszentren das Potential aber ohnehin als Randbedingung zur Lösung der Differentialgleichung vorgegeben wird, haben wir, ohne einen Fehler zu begehen, den Zusatzbeitrag der Kernladungsdichte in (II8.6) weggelassen. In gleicher Weise werden wir mit allen anderen Differentialgleichungen dieses Kapitels verfahren.

Die folgende Diskussion der TF-Gleichung bezieht sich auf den Fall neutraler Atome, für den man Kugelsymmetrie des elektrostatischen Gesamtpotentials $v(\vec{r})$ voraussetzt [37].

Definiert man eine atomare Abschirmfunktion $\phi(r)$ durch

$$v(r) = - \frac{Z e^2}{r} \phi(r) , \quad (\text{II8.7})$$

so folgt durch Einsetzen in die Poissongleichung

$$\rho(r) = - \frac{1}{4\pi e^2} \Delta \left(- \frac{Ze^2}{r} \phi(r) \right) = \frac{Z}{4\pi} \frac{\phi''(r)}{r}, \quad (\text{II8.8})$$

und als TF-Gleichung für die Abschirmfunktion ergibt sich die folgende Differentialgleichung

$$\phi''(r) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \sqrt{Z} (me^2)^{3/2} \frac{\phi(r)^{3/2}}{\sqrt{r}}. \quad (\text{II8.9})$$

Soll das elektrostatische Gesamtpotential $v(r)$ für $r \rightarrow \infty$ schneller als r^{-1} verschwinden und für $r \rightarrow 0$ in das reine Kernpotential übergehen, so muß die Abschirmfunktion die Randbedingungen

$$\phi(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II8.10a})$$

$$\phi(r \rightarrow 0) = 1 \quad (\text{II8.10b})$$

erfüllen. Aus der Struktur der Differentialgleichung (II8.9) folgt dann sofort, daß jede Lösung zu den Randbedingungen (II8.10) die folgenden Eigenschaften besitzen muß:

$$\phi(r \rightarrow \infty) \sim r^{-3} \Rightarrow \rho(r \rightarrow \infty) \sim r^{-6} \quad (\text{II8.11a})$$

$$\phi''(r \rightarrow 0) \sim r^{-1/2} \Rightarrow \rho(r \rightarrow 0) \sim r^{-3/2}. \quad (\text{II8.11b})$$

Diese beiden Eigenschaften zeigen deutlich die Grenzen des TF-Modells: Für die Asymptotik einer realistischen Dichte würde man anstelle des Potenzgesetzes (II8.11a) eher einen exponentiellen Abfall erwarten, und im Gegensatz zu (II8.11b) sollte die Dichte eines realistischeren Modells nicht divergieren.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß hier die zusätzliche Einschließung des Austauschterms nullter Ordnung (TFD-Modell) keine wesentliche Verbesserung bringt: Die Eigenschaft (II8.11b) bleibt unverändert, und für die Asymptotik erhält man

ein schwierig zu handhabendes cutoff-Verhalten [38]. Eine entscheidende Verbesserung bringt erst die zusätzliche Einschließung des kinetischen Energiebeitrags zweiter Ordnung in $\hbar$.

Zum Abschluß dieses Abschnitts sei noch erwähnt, daß man die TF-Gleichung (II8.9) mit Hilfe der Transformation

$$r = b \cdot x \quad \text{mit} \quad b = \frac{1}{4} \left(\frac{9\pi^2}{2Z} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{me^2} \quad (\text{II8.12})$$

in die dimensionslose Gleichung

$$\phi''(x) = \frac{\phi(x)^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad (\text{II8.13})$$

überführen kann. Diese Gleichung hängt nicht mehr von Z ab, d.h. man erhält eine universelle TF-Abschirmfunktion $\phi(x)$, aus der sich dann die Resultate für Atome verschiedener Kernladung Z durch die Skalierung (II8.12) ergeben.

II.8.2. Das TFDW-Modell

Zusätzlich zum TF-Energiefunktional berücksichtigt man im TFDW-Modell noch die Austauschenergie nullter Ordnung und die kinetische Energie zweiter Ordnung in $\hbar$:

$$E_{\text{TFDW}}[\rho] = E_{\text{TF}}[\rho] - \int d^3r c_{\text{xO}} \rho(\vec{r})^{4/3} + \int d^3r c_{\text{k2}} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho(\vec{r})} \quad (\text{II8.14})$$

$$\text{mit } c_{\text{xO}} = e^2 \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad \text{und} \quad c_{\text{k2}} = \frac{\lambda}{8m} \quad .$$

Im Koeffizienten c_{k2} des Gradiententerms der kinetischen Energie haben wir hier einen neuen Faktor λ eingeführt. In von Weizsäckers ursprünglicher Arbeit [13] hatte λ den Wert 1. Die wesentlich exakteren Gradientenentwicklungsverfahren (so auch die in dieser Arbeit dargelegte Methode) liefern den Wert $\lambda = 1/9$ (siehe Gleichung (II5.16)). In verschiedenen Arbeiten der Literatur [39,40-42] wurde λ allerdings als optimierbarer Parameter benutzt. Wir werden diese Möglichkeit in Kapitel III. noch ausführlich diskutieren.

Mit dem TFDW-Energiefunktional liefert das Variationsprinzip (II8.1) dann die Gleichung

$$\frac{5}{3} c_{\text{kO}} \rho(\vec{r})^{2/3} - \frac{4}{3} c_{\text{xO}} \rho(\vec{r})^{1/3} + v(\vec{r}) + v_{\text{O}} + c_{\text{k2}} \left[\frac{(\nabla \rho)^2}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} \Delta \rho \right] = 0. \quad (\text{II8.15})$$

$v(\vec{r})$ steht hierin wieder für das elektrostatische Gesamtpotential (II8.4). Setzen wir die Poissongleichung $\rho = -\frac{1}{4\pi e^2} \Delta v$ ein, so ergibt (II8.15) eine nichtlineare, partielle Differentialgleichung vierter Ordnung für $v(\vec{r})$. Für atomare Systeme kann man $v(\vec{r})$ gemäß (II8.7) wieder durch eine kugelsymmetrische Abschirmfunktion $\phi(r)$ ausdrücken. Dies liefert mit (II8.8) dann die folgende Differentialgleichung für die Abschirmfunktion

$$\begin{aligned} \frac{5}{3} c_{ko} \left(\frac{Z}{4\pi} \frac{\phi''}{r} \right)^{2/3} - \frac{4}{3} c_{xo} \left(\frac{Z}{4\pi} \frac{\phi''}{r} \right)^{1/3} + \left(v_o - \frac{Ze^2}{r} \phi(r) \right) \\ + c_{k2} \left[\left(\frac{\phi'''}{\phi''} - \frac{1}{r} \right)^2 - 2 \frac{\phi'''}{\phi''} \right] = 0 . \end{aligned} \quad (\text{II8.16})$$

Da in dieser Gleichung die Kernladungszahl Z in komplizierter Weise eingeht, kann man kaum erwarten, ein Skalierungsgesetz wie im TF-Modell zu finden. Die Differentialgleichung ist also für jedes Atom neu zu lösen.

Ähnlich wie im TF-Modell erlaubt die Struktur der TFDW-Gleichung bereits Aussagen über die asymptotische Form physikalischer Lösungen. Zu deren Herleitung substituieren wir in (II8.15) zunächst $\chi^2 := \rho$. Dies ergibt die folgende Gleichung für χ

$$\frac{5}{3} c_{ko} \chi^{7/3} - \frac{4}{3} c_{xo} \chi^{5/3} + (v(\vec{r}) + v_o) \chi = 4c_{k2} \Delta \chi . \quad (\text{II8.17})$$

Da jede physikalisch sinnvolle Lösung dieser Gleichung die Forderungen $\chi(r \rightarrow \infty) = 0$ und $v(r \rightarrow \infty) = 0$ erfüllt, ist im asymptotischen Bereich der Term $v_o \chi$ auf der linken Seite dominant. Die asymptotische Form von Gleichung (II8.17) lautet somit

$$\Delta \chi = \frac{v_o}{4c_{k2}} \chi .$$

Unter der Annahme von Kugelsymmetrie im asymptotischen Bereich ergibt sich hieraus die Differentialgleichung

$$\frac{d^2}{dr^2} (r\chi) = \frac{v_o}{4c_{k2}} (r\chi)$$

mit der Lösung

$$r\chi = A \exp\left(-\sqrt{\frac{v_o}{4c_{k2}}} \cdot r\right) .$$

Hieraus resultiert für die Dichte

$$\rho(r \rightarrow \infty) \sim \frac{1}{r^2} \exp(-\sqrt{v_0/c_{k2}} \cdot r)$$

und entsprechend für die Abschirmfunktion

$$\phi''(r \rightarrow \infty) \sim \frac{1}{r} \exp(-\sqrt{v_0/c_{k2}} \cdot r) \quad . \quad (\text{II8.18a})$$

Im Gegensatz zum TF-Modell ergibt sich aus der Struktur der TFDW-Gleichung keine Einschränkung für das Verhalten der Dichte am Ursprung. Es sollte also möglich sein, die Differentialgleichung mit der Randbedingung

$$\rho(r \rightarrow 0) = \text{endlich} \Rightarrow \phi''(r \rightarrow 0) \sim r \quad (\text{II8.18b})$$

zu lösen. Die Eigenschaften (II8.18) stellen eine wesentliche Verbesserung gegenüber den entsprechenden Merkmalen (II8.11) des TF-Modells dar. In Kapitel III. wird sich zeigen, daß sich die atomaren und molekularen Gesamtenergien ebenfalls entscheidend verbessern.

Eine Erweiterung des TFDW-Modells erhält man durch Hinzunahme des Austauschterms zweiter Ordnung

$$E_{\text{TFDW}}^{\text{ext}}[\rho] = E_{\text{TFDW}}[\rho] - \int d^3r \, c_{x2} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho^{4/3}} \quad (\text{II8.19})$$

$$\text{mit} \quad c_{x2} = \frac{7e^2}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \quad .$$

Dieser Ausdruck liefert in der Variationsgleichung (II8.1) einen zusätzlichen Term der Form

$$\frac{c_{x2}}{\rho^{1/3}} \left(\frac{4}{3} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho^2} - \frac{2}{\rho} \Delta \rho \right) \quad . \quad (\text{II8.20})$$

Es ist zu betonen, daß dieser Term im asymptotischen Bereich gegenüber dem Weizsäckerterm dominiert, d.h. Lösungen der erweiterten TFDW-Gleichung erfüllen die Eigenschaft (II8.18a) nicht.

II.8.3. Das RTF-Modell

Wie beim TF-Modell berücksichtigen wir im RTF-Energiefunktional nur die potentielle Energie und die relativistische kinetische Energie nullter Ordnung in $\hbar$:

$$E_{\text{RTF}}[\rho] = \int d^3r \frac{m^4}{\pi} \left(\frac{1}{8} [x(2x^2+1)E_x - \text{arcsinh } x] - \frac{1}{3} x^3 \right) + \int d^3r \rho(\vec{r}) w(\vec{r}) + e^2 \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II8.21})$$

$$\text{mit } x = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{m} \rho(\vec{r})^{1/3}, \quad E_x = \sqrt{x^2+1}.$$

Das Variationsprinzip (II8.1) liefert dann

$$[(3\pi^2\rho)^{2/3} + m^2]^{1/2} - m + v(\vec{r}) + v_0 = 0.$$

Hieraus folgt für die Dichte

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \frac{1}{3\pi^2} [(-v(\vec{r})-v_0)^2 + 2m(-v(\vec{r})-v_0)]^{3/2} \\ &= \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} m^{3/2} [-v(\vec{r})-v_0]^{3/2} \cdot \left[1 + \left(\frac{-v(\vec{r})-v_0}{2m}\right)\right]^{3/2}. \end{aligned} \quad (\text{II8.22})$$

Dieses Ergebnis ist insofern vernünftig, als der gegenüber (II8.5) auftretende relativistische Korrekturterm nur für große Werte von $v(\vec{r})$ beiträgt, d.h. für schwere Kerne und dort insbesondere bei den inneren Elektronenschalen. Aus (II8.22) folgt allerdings auch, daß sich für Punktkerne die Dichte am Ursprung wie

$$\rho(r \rightarrow 0) \sim r^{-3}$$

verhält und folglich nicht normierbar ist. Der in der Literatur vorgeschlagene Ausweg aus diesem Problem besteht darin, die aus (II8.22) resultierende RTF-Gleichung

$$\Delta v = - \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} e^2 m^{3/2} [-v-v_0]^{3/2} \cdot \left[1 + \left(\frac{-v-v_0}{2m}\right)\right]^{3/2} \quad (\text{II8.23})$$

mit Randbedingungen für ausgedehnte Kerne zu lösen. Es ist allerdings fraglich, ob die Struktur der Differentialgleichung dies zuläßt: Macht man beispielsweise für einen ausgedehnten Kern den Ansatz einer homogen geladenen Kugel mit Radius R , so ergäbe sich das RTF-Potential eines Atoms aus

$$v(r) = \begin{cases} - \frac{Ze^2}{2R} \left(3 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) & r < R \\ - \frac{Ze^2}{r} \phi(r) & r \geq R \end{cases} .$$

Die Differentialgleichung für die atomare Abschirmfunktion

$$\frac{Z\phi''}{r} = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} (me^2)^{3/2} \left(\frac{Z\phi}{r}\right)^{3/2} \cdot \left[1 + \frac{Ze^2}{2m} \frac{\phi}{r}\right]^{3/2} \quad (\text{II8.24})$$

wäre dann mit der Randbedingung

$$\phi(R) = 1$$

zu lösen. Betrachtet man den Kernradius R noch als "klein", so geht (II8.24) für die nahe Umgebung des Kerns in die asymptotische Gleichung

$$\phi''(r) = \frac{4e^2}{3\pi} (Ze^2)^2 \frac{\phi^3}{r^2}$$

über, woraus sich $\phi'' \sim r^{-2}$ ergibt. Aufgrund der Eindeutigkeit der Stammfunktion folgt hieraus $\phi \sim \ln r$ für kleine r , also ein divergentes Verhalten, das mit der Randbedingung $\phi(R) = 1$ wahrscheinlich nicht in Einklang zu bringen ist. Für Punktkerne ($R = 0$) ergibt sich jedenfalls ein Widerspruch, d.h. die RTF-Gleichung besitzt keine Lösungen zu der Randbedingung $\phi(0) = 1$.

II.8.4. Das RTFDW-Modell

Zusätzlich zum RTF-Energiefunktional berücksichtigen wir im RTFDW-Modell noch die Austauschenergie in schwachrelativistischer Näherung (II3.22) und den Gradiententerm der kinetischen Energie in der FW-Näherung zweiter Ordnung:

$$E_{\text{RTFDW}}[\rho] = E_{\text{RTF}}[\rho] + \int d^3r (-c_{\text{xO}} \rho^{4/3} + c_{\text{xr}} \rho^2) + \int d^3r c_{\text{k2}} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} B(x) \quad (\text{II8.25})$$

$$\text{mit } c_{\text{xr}} = \frac{\pi}{4} \frac{e^2}{m^2}$$

$$\text{und } B(x) = \frac{1}{E_x} \left(1 + \frac{1}{2} x^4 - \left(\frac{x}{E_x} \right)^2 + \frac{2}{3} \left(\frac{x}{E_x} \right)^4 \right) .$$

Das Variationsprinzip (II8.1) ergibt mit diesem Energiefunktional die Gleichung

$$\begin{aligned} & [(3\pi^2 \rho)^{2/3} + m^2]^{1/2} - m - \frac{4}{3} c_{\text{xO}} \rho^{1/3} + 2 c_{\text{xr}} \rho + (v(\vec{r}) + v_0) \\ & + c_{\text{k2}} \cdot [C(x) \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho^2} - B(x) \frac{2}{\rho} \Delta \rho] = 0 \quad (\text{II8.26}) \end{aligned}$$

$$\text{mit } C(x) = B(x) - \frac{1}{3} x \frac{dB}{dx} = \frac{1}{E_x} \left(1 - \frac{1}{6} x^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{x}{E_x} \right)^2 - \frac{11}{9} \left(\frac{x}{E_x} \right)^4 - \frac{10}{9} \left(\frac{x}{E_x} \right)^6 \right) .$$

Für kleine Dichten geht diese Gleichung vernünftigerweise in die nichtrelativistische TFDW-Gleichung (II8.15) über, denn es gilt

$$[(3\pi^2 \rho)^{2/3} + m^2]^{1/2} - m \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \frac{5}{3} c_{\text{kO}} \rho^{2/3}$$

$$\text{und } B(x \rightarrow 0) = 1, \quad C(x \rightarrow 0) = 1 .$$

Aus diesem Grund ist die asymptotische Form physikalischer Lösungen von (II8.26) identisch mit (II8.18a). Da sich weiterhin die Funktionen $B(x)$ und $C(x)$ auch im hochrelativistischen Grenzfall ($x \gg 1$) vernünftig verhalten

$$B(x \gg 1) \approx \frac{1}{2} x^3 , \quad C(x \gg 1) \approx - \frac{1}{6} x ,$$

ergibt die Struktur der Differentialgleichung wie im nicht-relativistischen TFDW-Modell keine Einschränkung für das Verhalten der Dichte an den Ladungszentren. Auch die RTFDW-Gleichung (II8.26) sollte man daher mit der Randbedingung endlicher Dichte an den Ladungszentren (Gleichung (II8.18b)) lösen können.

III. Lösung der Variationsgleichungen: Gesamtenergien und mittlere Dichten atomarer und quasimolekularer Systeme

III.1. Bestimmung approximativer analytischer Lösungen: Die Evolutionsstrategie

Sämtliche Variationsgleichungen, die im Kapitel II.8. diskutiert wurden, sind nichtlinear. Aus diesem Grund stellt die numerische Lösung der entsprechenden Randwertprobleme ein äußerst aufwendiges Problem dar, das in der Literatur nur sporadisch für einige der diskutierten Gleichungen in Angriff genommen wurde. Eine sehr exakte numerische Lösung der atomaren TF-Gleichung (II.8.13) geben Kobayashi et al. [43]. Die atomare TFDW-Gleichung wurde von Yonei und Tomishima [40,41] für einzelne Edelgasatome mit einem Differenzenverfahren gelöst. Für Zwei- und Mehrzentrensysteme sind darüber hinaus partielle Differentialgleichungen zu lösen. Solche Rechnungen wurden für das TF-Modell mit Relaxationsverfahren [44] oder ähnlichen Methoden durchgeführt [45-50]. Für das TFDW-Modell existierte bislang lediglich eine einzige Zweizentrenrechnung (für das N_2 -Molekül [51]), welche das Problem jedoch in einer eindimensionalen Reduktion auf die Hundsche Koordinate $\xi = r_1 r_2 / (r_1 + r_2)$ behandelte.

Ein entscheidender Nachteil numerischer Differenzenverfahren besteht, abgesehen von ihrer Aufwendigkeit, in der Tatsache, daß die Lösungsfunktion letztenendes in Form einer langen Tabelle vorliegt. Dies schränkt ihre Verwendbarkeit erheblich ein, denn die weitere Benutzung macht in der Regel eine zusätzliche Interpolation der Funktionswerte erforderlich, die zumindest beim mehrdimensionalen Fall mit einem weiteren Verlust an Genauigkeit verbunden ist.

Aus all diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit ein semianalytisches Verfahren vorgezogen. Ausgangspunkt ist jeweils eine geeignet gewählte analytische Form des elektrostatischen Gesamtpotentials

$$v(a_i, \vec{r}) \quad , \quad (III1.1)$$

welche von einem Parametersatz $\{a_i\}$ abhängt. Mit Hilfe der Poissongleichung ergibt sich hieraus sofort eine Parametrisierung der Dichte

$$\rho(a_i, \vec{r}) = - \frac{1}{4\pi e^2} \Delta v(a_i, \vec{r}) \quad . \quad (III1.2)$$

Zur Festlegung der Parameter bieten sich zwei Möglichkeiten an: Zum einen kann man die analytischen Ansätze (III1.1) und (III1.2) in das entsprechende Energiefunktional einsetzen und dann die Gesamtenergie des Systems

$$E(a_i) = E[\rho(a_i, \vec{r})] \quad (III1.3)$$

als Funktion der Parameter minimieren. Die zweite Möglichkeit besteht in der Verwendung der Variationsgleichung. Schreiben wir diese mit dem jeweiligen Integro-Differential-Operator $\hat{D}$ in der Form

$$\hat{D}\rho = 0 \quad ,$$

so kann man anstelle der Energie (III1.3) auch die Größe

$$F(a_i) = \int d^3r \quad |\hat{D}\rho(a_i, \vec{r})| \quad (III1.4)$$

minimieren. Natürlich hängt die Qualität einer so bestimmten analytischen Lösung stark von der speziellen Wahl der Parametrisierung ab. Es wird sich aber zeigen, daß man auf diese Weise hervorragende Ergebnisse erzielen kann, wenn man in der Parametrisierung die geforderten Randbedingungen und spezielle Eigenschaften der exakten Lösung, wie etwa (II8.11) oder (II8.18) berücksichtigt. Ferner liefern bei gut gewählter Parametrisierung die Minimierung der Energie und die Minimierung der Größe F nahezu identische Resultate. Der Vergleich mit exakten numerischen Lösungen (falls vorhanden) zeigt aller-

dings einen generellen Trend: Die durch Minimierung der Größe F gewonnenen Parametrisierungen zeigen gleichbleibende Qualität im gesamten Raum, während die Minimierung der Energie analytische Lösungen liefert, die sehr exakt in der Nähe der Kerne und dafür weniger genau im asymptotischen Bereich sind. Dieses Verhalten ist durchaus plausibel, denn die Elektronendichte in der Nähe der Kerne liefert den Hauptbeitrag zur Gesamtenergie. Folglich muß die Minimierung der Gesamtenergie für diese Region besonders exakte Resultate ergeben.

Zur Minimierung der Größen E und F wurde in dieser Arbeit ein neuartiges Zufallsverfahren verwendet, das auf der Evolutionsstrategie von Rechenberg [52] basiert: Sei $G : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ die Funktion, deren Minimum zu finden ist. Dann besteht der Algorithmus mit einem beliebigen Startvektor $a_0 \in \mathbb{R}^n$ in der Vorschrift

$$a_{v+1} = \begin{cases} a_v + z_v(\sigma) & \text{falls } G(a_v + z_v(\sigma)) < G(a_v) \\ a_v & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{III1.5})$$

$z_v(\sigma)$ ist hierin ein Zufallsvektor, der gemäß einer kugelsymmetrischen Gaußverteilung mit Varianz σ erzeugt wird. Die Wahrscheinlichkeit, einen Zufallsvektor der Länge $|z|$ zu generieren, ist also gegeben durch

$$w(|z|) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{n/2} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right) \quad .$$

Die Konvergenzgeschwindigkeit der Evolutionsstrategie (III1.5) hängt augenscheinlich von der Varianz σ der Gaußverteilung ab. Wenn man σ im Verlauf der Iteration nicht festhält sondern in geeigneter Weise anpaßt, ergibt sich eine erhebliche Verbesserung der Konvergenz. Rechenberg konnte ein starkes Kriterium für die optimale Wahl von σ beweisen: Unter der Annahme sphärischer Symmetrie von G in der Nähe des Minimums ist die maximale Konvergenzgeschwindigkeit dann und nur dann erreicht, wenn die Erfolgswahrscheinlichkeit P gleich einem kritischen

Wert $P_{\text{crit}} = 0.27$ ist. Ist P größer als P_{crit} , so muß σ vergrößert werden, andernfalls muß σ verkleinert werden. Da die Erfolgswahrscheinlichkeit im Verlauf der Iteration jederzeit in einfacher Weise aus dem Quotienten

$$P = \frac{\text{Anzahl der erfolgreichen Iterationen}}{\text{Gesamtzahl der Iterationen}}$$

berechnet werden kann, liefert dieses Kriterium eine nützliche Vorschrift zur Anpassung von σ . In allen Rechnungen dieser Arbeit wurde die Erfolgswahrscheinlichkeit nach jeder 13. Iteration kontrolliert und entsprechend dem Ergebnis dann die Varianz durch folgende Vorschrift angepaßt:

$$\sigma_{\text{neu}} = \begin{cases} \sigma_{\text{alt}} \cdot D & \text{falls } P > P_{\text{crit}} \\ \sigma_{\text{alt}} / D & \text{falls } P < P_{\text{crit}} \end{cases} .$$

Abhängig von der jeweils zu minimierenden Funktion erhält man die beste Konvergenzgeschwindigkeit für D -Werte im Bereich $1.5 \leq D \leq 2.1$. Das Minimum ist in der Regel nach ca. 500 Iterationen erreicht.

Das Konvergenzverhalten des Verfahrens hängt allerdings nicht nur von einer vernünftigen Anpassung der Varianz σ ab, sondern darüber hinaus auch von der speziellen Form der zu minimierenden Funktion G : Zunächst kann das Verfahren, wie alle Minimierungsstrategien, in einem Nebenminimum landen. Dieser Gefahr begegnet man durch entsprechende Kontrollrechnungen mit anderen Startvektoren. Ferner kann das Konvergenzverhalten aber auch entscheidend beeinträchtigt werden, wenn die zu minimierende Funktion unterschiedlich stark von den einzelnen Parametern abhängt. Zur Veranschaulichung betrachten wir das elliptische Paraboloid

$$G(x,y) = x^2 + 10000 y^2 ,$$

das ein sehr schmales Tal parallel zur x -Achse darstellt.

Das Verfahren wird hier schnell zur Talsohle $y = 0$ konvergieren, aber dann trotzdem noch sehr lange brauchen, bis das eigentliche Minimum am Ursprung erreicht ist. In solchen Fällen kann man die Konvergenz durch eine Koordinatentransformation verbessern; für unser Beispiel etwa indem man anstelle von $G(x,y)$ die Funktion

$$\tilde{G}(x,y) := G(x, \frac{y}{100}) = x^2 + y^2$$

minimiert und auf diese Weise natürlich das gleiche Minimum erhält.

In den für diese Arbeit relevanten Fällen ist zwar die explizite funktionale Abhängigkeit der zu minimierenden Größen von den Parametern nicht bekannt, jedoch stellt sich in der Praxis sehr schnell heraus, bei welchen Parametern eine starke und bei welchen eine schwache Abhängigkeit besteht. Entsprechende Transformationen der Parameter, gegebenenfalls auch Parameterkombinationen, von denen G stärker abhängt, lassen sich dann relativ leicht finden.

Zur Berechnung der Energie (III1.3) und der Größe F (III1.4) ist jeweils eine numerische Integration durchzuführen. Hierzu wird in allen Fällen eine Gauß-Legendre-Quadratur [53] benutzt, welche die zu berechnenden Integrale mit einer Genauigkeit von fünf Stellen liefert. Bei den Zweizentren-Rechnungen wird dabei eine Stützstellenverteilung verwendet, die einem Netz elliptischer Koordinaten entspricht.

III.2. Atomare Systeme

Zur Parametrisierung atomarer Potentiale geht man zweckmäßigerweise von der Darstellung

$$v(r) = - \frac{Ze^2}{r} \phi(r) \quad (\text{III2.1})$$

aus und versucht dann, eine geeignete analytische Form für die Abschirmfunktion $\phi(r)$ mit der Eigenschaft

$$\phi(0) = 1 \quad (\text{III2.2})$$

zu finden. Wenn außerdem die Abschirmfunktion und ihre Ableitung asymptotisch schneller als r^{-1} verschwinden, so ist durch die Parametrisierung des Gesamtpotentials in der Form (III2.1) bereits garantiert, daß die Dichte korrekt auf Z normiert ist, denn mit (II8.8) erhält man:

$$\int d^3r \rho(\vec{r}) = \int d^3r \frac{Z}{4\pi} \frac{\phi''}{r} = Z \int_0^\infty dr r \phi''(r) = Z([r\phi']_0^\infty - \int_0^\infty dr \phi'(r)) = Z.$$

Weitere Forderungen an die Parametrisierung der Abschirmfunktion ergeben sich dann aus modellspezifischen Eigenschaften.

III.2.1. Die TF-Abschirmfunktion

Jede exakte Lösung der TF-Gleichung besitzt die Eigenschaften (II8.11a,b). In der gemäß (II8.12) definierten, dimensionslosen Koordinate x ausgedrückt, ergeben sich daraus die folgenden Forderungen an die TF-Abschirmfunktion:

$$\phi(x \rightarrow \infty) \sim x^{-3} \quad (\text{III2.3})$$

$$\phi''(x \rightarrow 0) \sim x^{-1/2} \quad (\text{III2.4})$$

In der Literatur findet man eine Vielzahl analytischer Näherungen für die TF-Abschirmfunktion (eine Übersicht hierüber gibt das Buch von Torrens [3], p. 29-34). Die verschiedenen Formen stellen in der Regel einen Kompromiß zwischen der geforderten Genauigkeit und der analytischen Einfachheit der Parametrisierung dar. Eine der genauesten (aber auch kompliziertesten) Näherungen ist die von Latter [4] vorgeschlagene Form

$$\phi_L(x) = (1 + 0.02747 x^{1/2} + 1.243 x - 0.1486 x^{3/2} + 0.2302 x^2 + 0.007298 x^{5/2} + 0.006944 x^3)^{-1}.$$

Diese Näherung hat das korrekte asymptotische Verhalten (III2.3). Durch zweimaliges Ableiten erhalten wir jedoch

$$\phi_L''(x \rightarrow 0) \sim x^{-3/2} \quad \text{und damit} \quad \rho_L(r \rightarrow 0) \sim r^{-5/2}.$$

Es zeigt sich also, daß die Lattersche Abschirmfunktion nicht die Forderung (III2.4) erfüllt. Als Konsequenz hiervon divergiert das TF-Energiefunktional (II8.2), wenn man ρ_L für die Dichte einsetzt. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die folgende Abwandlung der Latter-Funktion benutzt:

$$\phi(x) = (1 + a_1 x + a_2 x^{3/2} + a_3 x^2 + a_4 x^3)^{-1}. \quad (\text{III2.5})$$

Da dieser Parametrisierung gegenüber ϕ_L der $x^{1/2}$ -Term fehlt, erfüllt sie die gewünschte Eigenschaft (III2.4).

Durch Minimierung der Größe F (III1.4) erhalten wir als optimalen Parametersatz

$$a = (1.4712, -0.4973, 0.3875, 0.002102). \quad (\text{III2.6})$$

Fig. 1 veranschaulicht die Qualität dieser Approximation durch Vergleich mit der exakten numerischen Lösung von Kobayashi et al. [43] und mit der Latterschen Näherung ϕ_L .

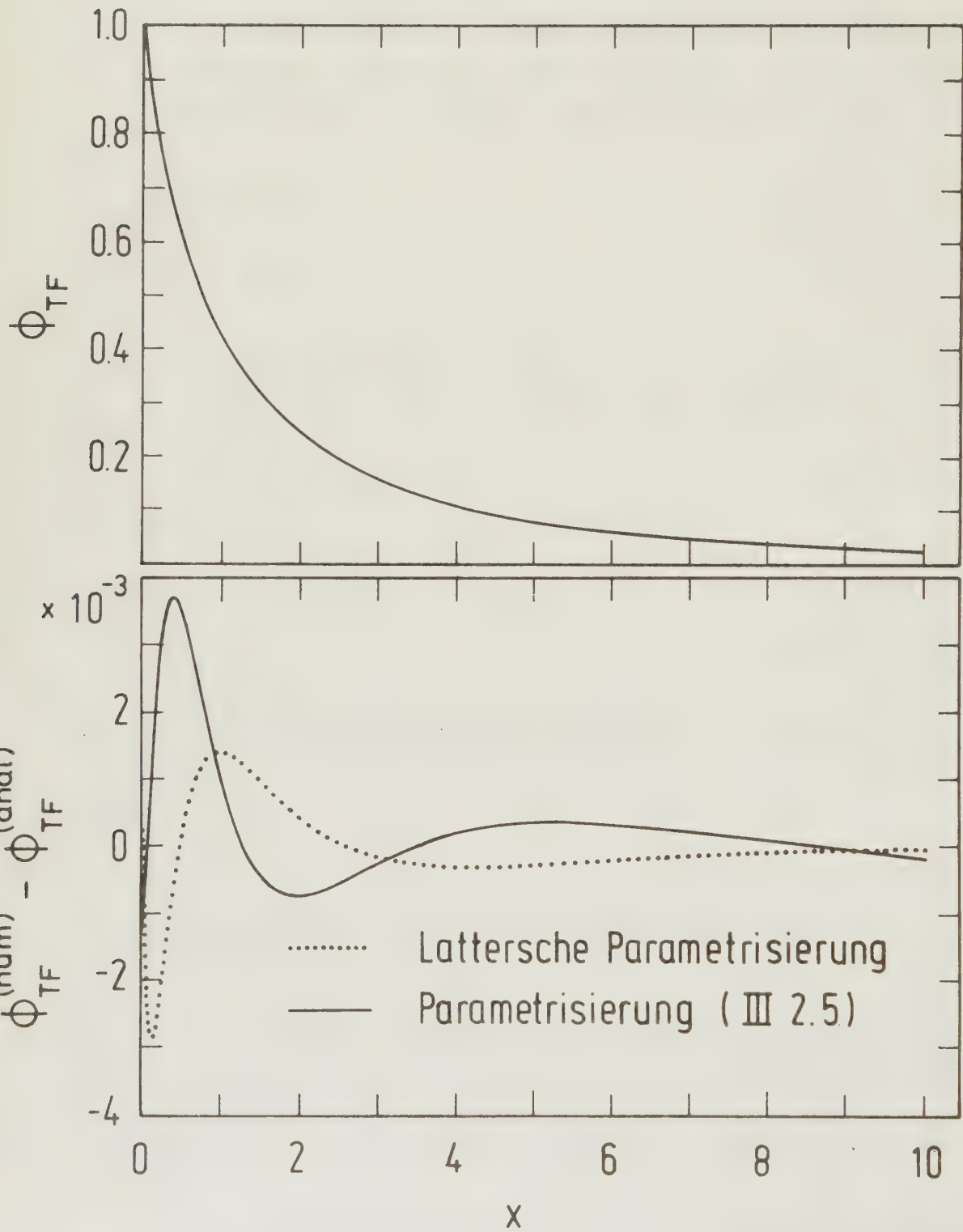


Fig.1

Im oberen Bild ist mit dem bloßen Auge kein Unterschied zwischen den Abschirmfunktionen zu erkennen. Im unteren Bild ist die Differenz zwischen der exakten numerischen Lösung und den analytischen Approximationen ϕ_L und (III2.5) dargestellt. Die maximale Abweichung der hier vorgeschlagenen Parametrisierung (III2.5) mit den Parametern (III2.6) ist kleiner als 0.004.

III.2.2. Abschirmfunktion und atomare Bindungsenergien im TFDW- und RTFDW-Modell

Sowohl im TFDW- als auch im RTFDW-Modell sollte die Parametrisierung der atomaren Abschirmfunktion die Eigenschaften (II8.18a,b) besitzen. Die erste dieser Eigenschaften kann man noch etwas einfacher fassen: Fällt nämlich eine Funktion asymptotisch wie $r^\beta \cdot e^{-\alpha r}$, so gilt gleiches auch für alle ihre Ableitungen. Somit genügt es, das asymptotische Verhalten (II8.18a) für die Abschirmfunktion selbst zu verlangen. Insgesamt erhalten wir damit zusätzlich zu der Randbedingung (III2.2) die Forderungen

$$\phi(r \rightarrow \infty) \sim \frac{1}{r} e^{-\alpha r} \quad (\text{III2.7})$$

$$\phi''(r \rightarrow 0) \sim r \quad (\text{III2.8})$$

Zur Konstruktion einer geeigneten Parametrisierung wurden Funktionen vom Typ

$$\phi(r) = \frac{\sum_{i=0}^n a_i r^i}{\sum_{j=0}^k b_j r^j + d r^{n+1} e^{\alpha r}}, \quad a_0 = b_0 = 1 \quad (\text{III2.9})$$

untersucht. Die geforderten Eigenschaften (III2.2) und (III2.7) sind für diesen Ansatz leicht zu verifizieren. Es ist an dieser Stelle anzumerken, daß α in allen Rechnungen als optimierbarer Parameter behandelt wird. Durch die anschließende Identifizierung von $\alpha = \sqrt{v_0/c_{k2}}$ läßt sich dann für die verschiedenen Atome der Lagrange-Parameter $v_0(Z)$ bestimmen. Um außerdem die Forderung (III2.8) zu erfüllen, kann man die Parameter a_i , b_j , d und α nicht unabhängig voneinander optimieren. Sie sind durch eine Relation miteinander verknüpft, die vom Grad n des Zählerpolynoms abhängt. Ausführliche Vergleiche von Parametrisierungen des Typs (III2.9) bis $n = 3$ und $k = 5$ ergaben, daß die fünfparametrische Form

$$\phi(r) = \frac{1 + ar}{1 + br + cr^2 + dr^2 e^{\alpha r}} \quad (\text{III2.10})$$

die besten Resultate für die Energie (III1.3) und für die Größe F (III1.4) lieferte. Für diese Funktion lautet die Relation zwischen den Parametern

$$d = b \cdot (b - a) - c \quad (\text{III2.11})$$

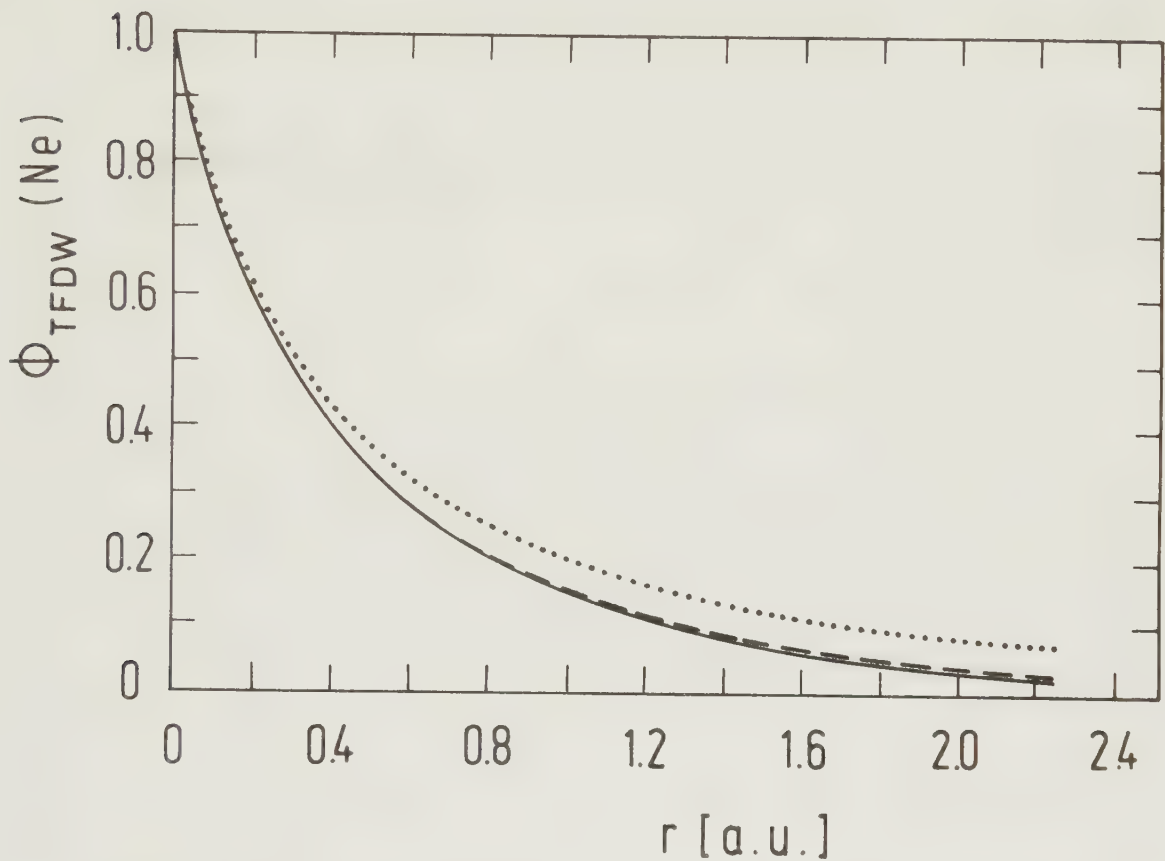


Fig. 2

Fig. 2 zeigt die entsprechende Parametrisierung der Abschirmfunktion für das Neon-Atom (durchgezogene Linie) im Vergleich zu der numerischen Lösung von Ref. [41] (gestrichelt). Die Übereinstimmung ist sehr gut. Bemerkenswert ist der Unterschied zur reinen TF-Abschirmfunktion, die in der Abbildung gepunktet dargestellt ist.

Atom(Z)	$-E_{\text{HF}}$	$-E_{\text{TF}}$	$-E_{\text{TFD}}$	$-E_{\text{TFDW}}^{(\lambda=1/9)}$	$-E_{\text{TFDW}}^{(\lambda=1/5)}$	$-E_{\text{TFDW4}}^{\text{ext}}$
Ne(10)	128.55	165.61	176.29	138.80	128.44	131.54
Ar(18)	526.82	652.72	681.15	553.96	521.42	529.54
Kr(36)	2752.1	3289.5	3379.8	2830.7	2708.9	2732.2
Xe(54)	7232.1	8472.5	8649.9	7341.7	7081.9	7122.7

Tabelle 1

In Tabelle 1 sind TFDW-Gesamtenergien für einige Edelgasatome im Vergleich zu HF-, TF- und TFD-Energien zusammengestellt. Die TF-Energien, welche sich aus dem allgemein gültigen Gesetz [36]

$$E_{\text{TF}} = -0.7687 \text{ me}^4 z^{7/3}$$

ergeben, stimmen ziemlich schlecht mit den HF-Werten [54] überein. Dies unterstreicht die in der Einleitung gemachte Aussage, daß die TF-Näherung nur als erster Schritt einer adäquaten Beschreibung angesehen werden sollte. Die TFD-Energien, die sich nach Gombàs [36] näherungsweise aus

$$E_{\text{TFD}} = E_{\text{TF}} - 0.23 \text{ me}^4 z^{5/3}$$

berechnen, zeigen sogar noch schlechtere Übereinstimmung mit den HF-Werten. Gleiches gilt für exakte numerische TFD-Energien, die von Thomas [55] für verschiedene Atome berechnet wurden. In der nächsten Spalte sind die entsprechenden TFDW-Energien für den exakten Koeffizienten $\lambda = 1/9$ angegeben. Sie stimmen innerhalb von maximal 7.4% Abweichung mit den HF-Energien überein. Wie in Kapitel II.8.2. bereits erwähnt, wurde in der Literatur vorgeschlagen, den Koeffizienten λ als optimierbaren Parameter zu verwenden. Mit der Wahl $\lambda = 1/5$

konnten Yonei und Tomishima [40-42,51] die beste Übereinstimmung mit HF-Energien erzielen. Die vorletzte Spalte in Tabelle 1 zeigt die mit $\lambda = 1/5$ berechneten TFDW-Energien. In der Tat beträgt die maximale Abweichung jetzt nur noch 2%.

Man kann den mit $\lambda = 1/5$ korrigierten Vorfaktor des Weizsäcker-Terms als Ausgleich für die nicht berücksichtigten höheren Ordnungen der Gradientenentwicklung interpretieren: Schließt man nämlich in das TFDW($\lambda = 1/9$)-Energiefunktional noch den Austauschterm zweiter Ordnung (II5.21) sowie die von Hodges [56] berechnete kinetische Energie vierter Ordnung ein und minimiert dieses Energiefunktional

$$E_{\text{TFDW4}}^{\text{ext}}[\rho] = E_{\text{TFDW}}^{\text{ext}}[\rho] + \int d^3r \, c_{k4} \rho^{1/3} \left[\left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2 - \frac{9}{8} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right) \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^4 \right]$$
$$\text{mit } c_{k4} = 1 / ((3\pi^2)^{2/3} \, 540m)$$

ungeachtet der veränderten Variationsgleichung mit dem Ansatz (III2.10), so nähern sich die Energien deutlich den $E_{\text{TFDW}}^{(\lambda=1/5)}$ -Werten (vgl. letzte Spalte in Tabelle 1). Die Hauptänderung kommt dabei durch den erweiterten kinetischen Energieterm zustande; die Austauschenergie zweiter Ordnung liefert jeweils nur einen Beitrag von 0.5 - 0.05% der Gesamtenergie.

Eine Tabelle atomarer Gesamtenergien mit den zugehörigen TFDW($\lambda=1/5$)-Parametern für $5 \leq Z \leq 54$ findet sich im Anhang V.3.

Bei schwereren Systemen nimmt die Bedeutung der Gradiententerme ab (für $Z \rightarrow \infty$ wird sogar die TF-Näherung exakt [57]). Folglich sollte mit wachsendem Z die kinetische Energie vierter Ordnung eine immer geringere Rolle spielen. Es ist somit zu erwarten, daß hier das TFDW-Energiefunktional mit dem exakten Faktor $\lambda = 1/9$ sehr gute Ergebnisse liefert, während der Faktor $\lambda = 1/5$ den Gradiententerm vierter Ordnung überkorrigiert. Genau dieses Verhalten zeigt Tabelle 2, in der die einzelnen Energiebeiträge bis zu schweren Atomen auf-

Atom(Z)	E_{HF}	$E_{\text{TFDW}}(\lambda=1/5)$			$E_{\text{TFDW}}(\lambda=1/9)$		
		E_{tot}	K_0	K_2	E_{tot}	K_0	K_2
Ne(10)	-128.55	-128.44	108.23	20.209	-138.80	123.73	15.063
Ar(18)	-526.82	-521.42	456.43	64.985	-553.96	507.73	46.231
Kr(36)	-2752.1	-2708.9	2460.2	248.73	-2830.7	2661.9	168.83
Xe(54)	-7232.1	-7081.9	6545.2	536.75	-7341.7	6985.5	356.18
Sm(62)	-10035	-9820.6	9124.7	695.92	-10156	9697.6	458.68
Yb(70)	-13392	-13085	12212	873.47	-13505	12933	572.55
W(74)	-15287	-14922	13953	969.00	-15388	14753	637.45
Au(79)	-17865	-17415	16320	1094.6	-17943	17233	713.79
Rn(86)	-21867	-21282	20000	1282.0	-21898	21077	833.82
U(92)	-25664	-24955	23502	1453.1	-25650	24708	918.19

Tabelle 2

gelistet sind: Der prozentuale Anteil des Gradiententerms K_2 wird mit wachsendem Z geringer, und für Uran schließlich stimmt die mit $\lambda = 1/9$ berechnete TFDW-Energie praktisch exakt mit dem HF-Wert überein. Der Faktor $\lambda = 1/5$ liefert dagegen mit wachsendem Z immer schlechtere Werte. Dieses Verhalten bestätigt in deutlicher Weise den mit der Gradientenentwicklung erhaltenen Faktor $\lambda = 1/9$. Da der Weizsäcker-Term bei den schweren Systemen allerdings insgesamt nur noch ca. 6% der kinetischen Energie (gegenüber 15.7% bei Neon) ausmacht, sind die mit $\lambda = 1/5$ überkorrigierten Energiewerte für schwere Systeme dennoch relativ gut. In diesem Sinne stimmen wir also trotz der Bestätigung des theoretischen Wertes $\lambda = 1/9$ mit der Aussage von Yonei und Tomishima überein, daß die prozentuale Abweichung von den HF-Energien über das ganze Periodensystem betrachtet für $\lambda = 1/5$ am geringsten ist.

Die Tabelle 2 verdeutlicht außerdem nochmals die Qualität der

analytischen Approximation: Das Virialtheorem $E_{\text{tot}} = -(K_0 + K_2)$ ist bei allen Systemen innerhalb von einem Promill Genauigkeit erfüllt.

Für die schweren Systeme, bei denen wir mit dem exakten Vorfaktor $\lambda = 1/9$ nahezu perfekte Übereinstimmung mit nicht-relativistischen HF-Energien erzielen konnten, sollten allerdings zunehmend relativistische Korrekturen eine Rolle spielen. Tabelle 3 zeigt für die gleichen Systeme wie in Tabelle 2 die mit dem RTFDW-Energiefunktional berechneten Werte im Vergleich zu nichtrelativistischen und relativistischen [58] HF-Energien.

Atom(Z)	$-E_{\text{HF}}$	$-E_{\text{RHF}}$	$-E_{\text{RTFDW}}^{(\lambda=1/5)}$	$-E_{\text{RTFDW}}^{(\lambda=1/9)}$
Ne(10)	128.55	128.67	129.18	
Ar(18)	526.82	528.54	528.83	
Kr(36)	2752.1	2787.3	2786.9	
Xe(54)	7232.1	7440.5	7336.7	7576.3
Sm(62)	10035	10419		10511
Yb(70)	13392	14052		14013
W(74)	15287	16137		15991
Au(79)	17865	19011		18675
Rn(86)	21867	23569		22852
U(92)	25664	28011		26826

Tabelle 3

Bis etwa $Z = 80$ erhält man sehr gute Übereinstimmung mit den RHF-Werten (besser als 1.8%). Für mittelschwere bis schwere Systeme erweist sich somit die in Kapitel II.7. hergeleitete relativistische Erweiterung des TFDW-Modells als sehr erfolgreich. Für noch schwerere Systeme wächst die relativistische

Korrektur ($E_{\text{TFDW}} - E_{\text{RTFDW}}$) zwar noch an, jedoch im Vergleich zu den RHF-Energien nicht schnell genug. Da wir für die Parametrisierung der RTFDW-Abschirmfunktion die nichtrelativistische Form (III2.10) übernommen haben, ohne nochmals andere Funktionen vom Typ (III2.9) ausgiebig zu testen, läßt sich die Möglichkeit nicht völlig ausschließen, mit einer anderen Parametrisierung noch etwas bessere Energien zu erreichen. Wahrscheinlich macht sich hier aber die Tatsache bemerkbar, daß der Gradiententerm nur in der FW-Näherung zweiter Ordnung, d.h. in einer schwachrelativistischen Näherung, behandelt wurde. Es ist zu erwarten, daß höhere Ordnungen der FW-Entwicklung hier eine Verbesserung bringen.

III.3. Quasimolekulare Zweizentrensysteme

In diesem Abschnitt werden approximative analytische Lösungen der verschiedenen Variationsgleichungen zu Zweizentren-Randbedingungen präsentiert. Das hierbei gewählte Konstruktionsprinzip besteht in der Überlagerung zweier kugelsymmetrisch abgeschirmter Punktkernpotentiale:

$$v(\vec{r}) = - \frac{Z_1 e^2}{r_1} \phi_1(r_1) - \frac{Z_2 e^2}{r_2} \phi_2(r_2) . \quad (\text{III3.1})$$

Hierin stehen r_1 und r_2 für den Abstand zum ersten bzw. zweiten Kern. Ein solches Konstruktionsprinzip wurde erstmalig von Hund [59] im Jahre 1932 erfolgreich angewendet. Das 'variable-screening -Modell' von Eichler und Wille [60,61] basiert auf dem gleichen Prinzip.

Setzt man für die Abschirmfunktionen ϕ_1 und ϕ_2 die gleiche analytische Form ein, wie sie im letzten Abschnitt für Atome verwendet wurde, so ist garantiert, daß das Potential in der Nähe der Kerne sowie im asymptotischen Bereich die geforderten Eigenschaften (II8.11) bzw. (II8.18) erfüllt. Für die Parameter in ϕ_1 und ϕ_2 dürfen allerdings nicht mehr die atomaren Werte verwendet werden. Statt dessen sind die Parameter jetzt für jeden internuklearen Abstand R neu zu optimieren.

Durch den Ansatz (III3.1) ist außerdem Axialsymmetrie des Potentials bezüglich der internuklearen Achse sowie die korrekte Normierung der Dichte garantiert. Zum Beweis der letzteren Aussage verwenden wir die Darstellung des Δ -Operators in den Koordinaten r_1 und r_2 [59]

$$\Delta_{r_1 r_2} = \frac{1}{r_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} r_1 + \frac{1}{r_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} r_2 + \frac{r_1^2 + r_2^2 - 4}{r_1 r_2} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} .$$

Daraus folgt dann mit Hilfe der Poissongleichung

$$\rho = - \frac{1}{4\pi e^2} \Delta v = \frac{z_1}{4\pi} \frac{\phi_1''(r_1)}{r_1} + \frac{z_2}{4\pi} \frac{\phi_2''(r_2)}{r_2} , \quad (\text{III3.2})$$

und für das Normierungsintegral erhält man

$$\int d^3r \rho(\vec{r}) = z_1 \int_0^\infty dr_1 r_1 \phi_1''(r_1) + z_2 \int_0^\infty dr_2 r_2 \phi_2''(r_2) = z_1 + z_2 .$$

Für Zweizentren-TF-Potentiale ist ein Vergleich der analytischen Approximation mit exakten numerischen Resultaten möglich.

Fig. 3 zeigt die durch

$$v(\vec{r}) = \psi(r_1, r_2) \cdot \left(- \frac{z_1 e^2}{r_1} - \frac{z_2 e^2}{r_2} \right)$$

definierte molekulare Abschirmfunktion $\psi(r_1, r_2)$ für das System Ne-Ne ($R = 0.5$ a.u.) entlang der z -Achse. Wiederum ist der Vergleich mit der exakten numerischen Lösung [48] sehr zufriedenstellend. Die maximale Abweichung findet man in der Mitte zwischen den Kernen; sie ist kleiner als 0.008. Parametersätze der Zweizentren-TF-Potentiale von N-N, Ne-Ne und Al-F für diverse internukleare Abstände finden sich im Anhang V.3.

Für TFDW-Potentiale ist kein Vergleich mit vollwertigen numerischen Zweizentren-Rechnungen mehr möglich. Für einige leichtere Systeme existieren jedoch HF-Rechnungen.

Fig. 4 zeigt die quasimolekularen TFDW($\lambda=1/5$)-Gesamtenergien (gestrichelt) für das System N-N im Vergleich zu HF [62] (durchgezogen). Die Übereinstimmung ist im gesamten Bereich $0.1 \leq R \leq 2.5$ a.u. besser als 1.5%. Trotz dieser ausgezeichneten Genauigkeit kann man auf diese Weise nicht die molekulare Bindungsenergie des N_2 -Moleküls berechnen, denn diese beträgt nur einige Promill der Gesamtenergie.

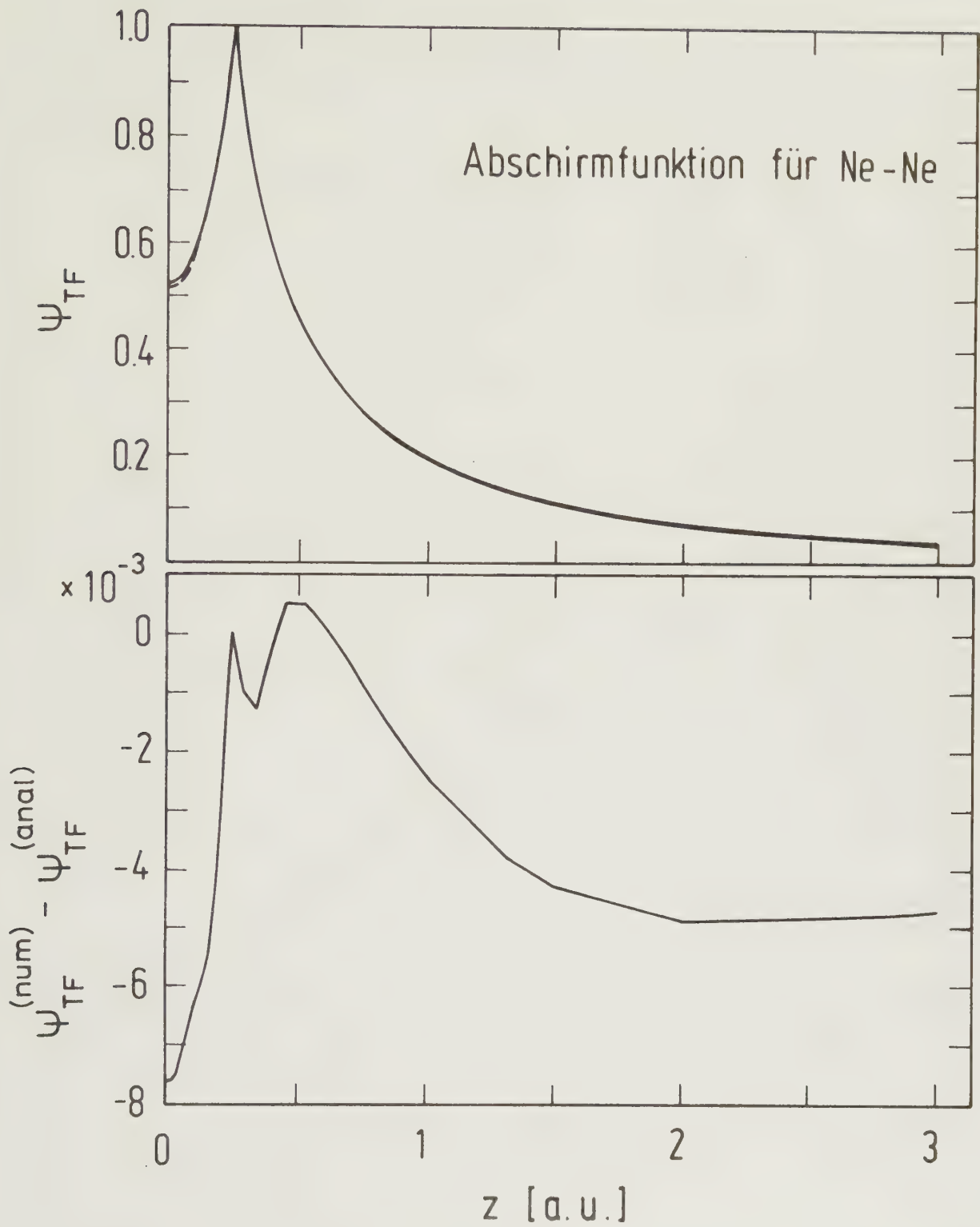


Fig. 3

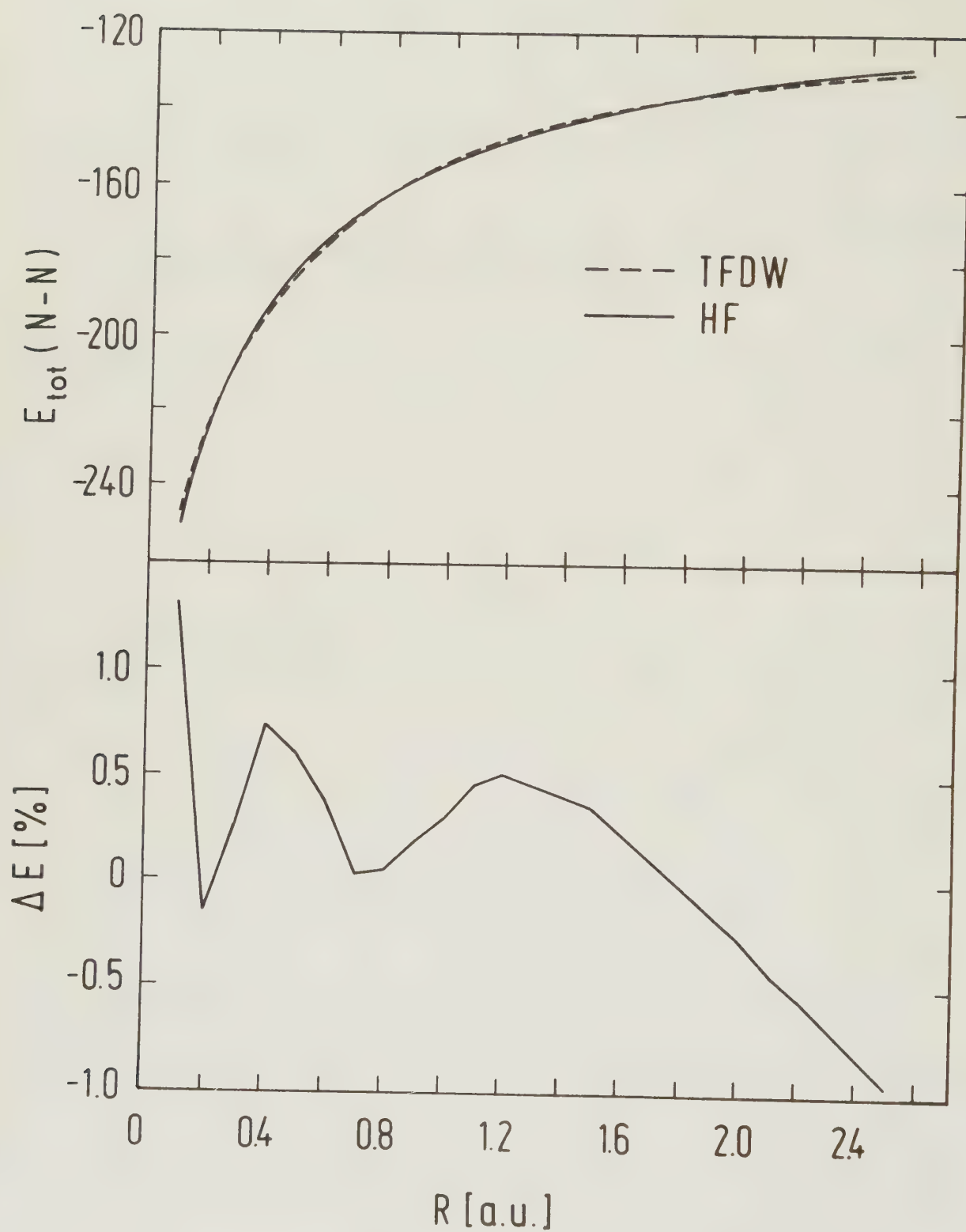
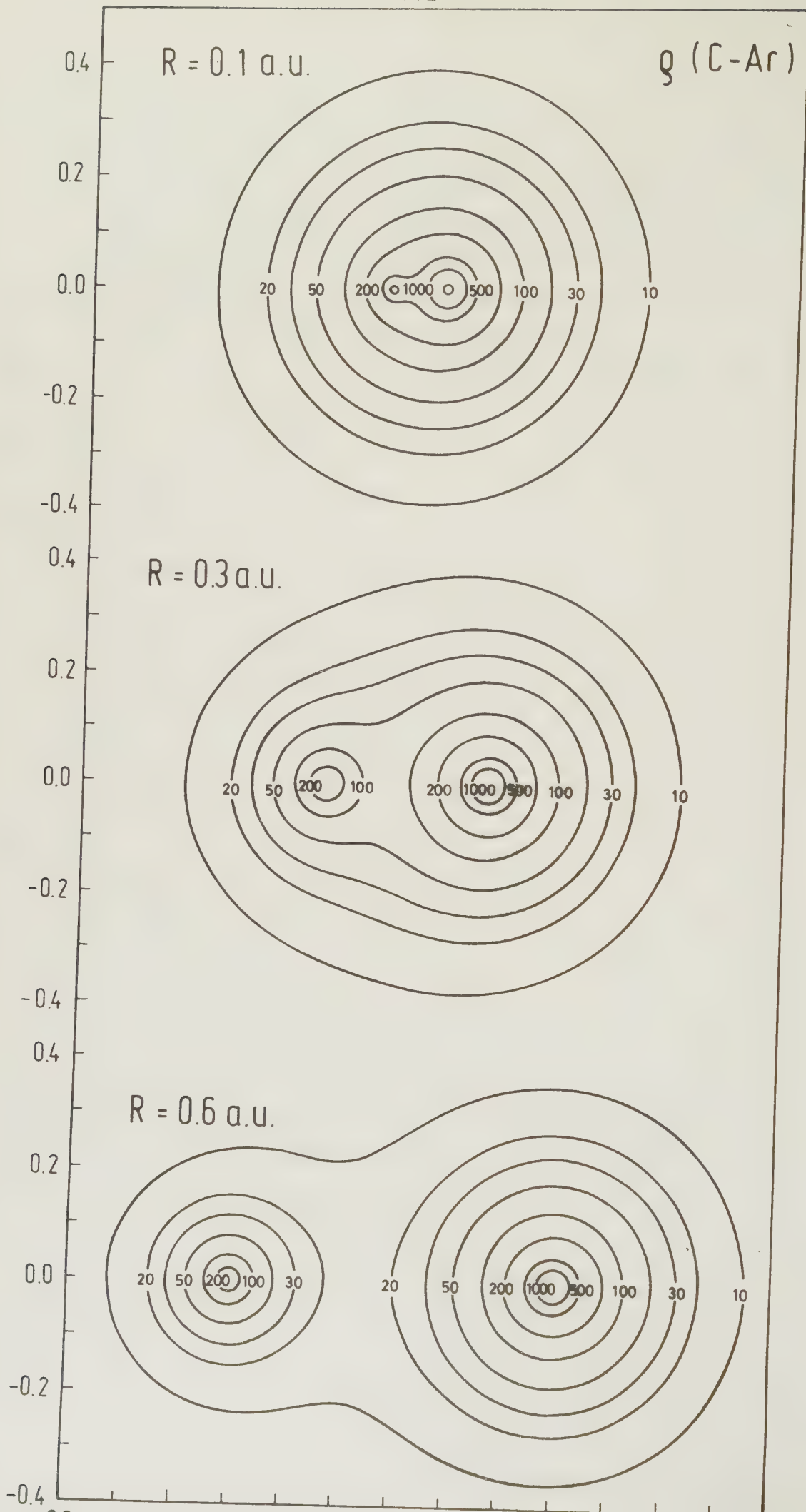


Fig. 4

TFDW-Parametersätze und quasimolekulare Gesamtenergien der Systeme N-N, Ne-Ne, C-Ne, C-Ar, O-Ar, I-Cl finden sich im Anhang V.3. Zum Schluß dieses Kapitels zeigen wir noch eine Sequenz quasimolekularer Dichten für das System C-Ar: In Fig. 5 sind Höhenlinien der gemäß (III3.2) definierten Dichte für die internuklearen Abstände $R = 0.1, 0.3$ und 0.6 a.u. abgebildet. Die Schnitthöhen sind stets bei $\rho = 10, 20, 30, 50, 100, 200, 500, 1000, 5000$ a.u.



IV. Zusammenfassung und Ausblick

Grundlage dieser Arbeit ist die von Kirzhnits vorgeschlagene Methode der Gradientenentwicklung. Mit dem Beweis der allgemein gültigen Rekursion (II4.11) konnte diese Methode in eine durchsichtige und leicht anwendbare Form gebracht werden, die als Basis für alle weiteren Rechnungen diene. Zum einen konnte durch die konsequente Anwendung dieses Formalismus erstmalig in der Literatur eine Inhomogenitätskorrektur des Diracschen Austauschterms von der Form $c_{x2} \cdot (\nabla\rho)^2/\rho^{4/3}$ (Gleichung (II5.21)) hergeleitet werden. Zum anderen wurde im Rahmen des FW-Formalismus eine relativistische Erweiterung (Gleichung (II7.25)) des TFDW-Modells angegeben, deren Gradiententerm von der Form $c_{k2} \cdot (\nabla\rho)^2/\rho \cdot B(x)$ für kleine Dichten in den Weizsäckerterm übergeht.

Die entsprechenden Variationsgleichungen wurden für atomare und Zweizentren-Randbedingungen gelöst. Die bislang benutzten, äußerst aufwendigen numerischen Lösungsverfahren, wie etwa das Relaxationsverfahren bei der Zweizentren-TF-Gleichung, konnten dabei durch eine semianalytische Methode ohne großen Genauigkeitsverlust ersetzt werden. Diese Methode liefert die Dichte bzw. das elektrostatische Gesamtpotential des jeweiligen Systems in Form einer analytischen Parametrisierung, deren Parameter in schneller und zuverlässiger Weise mit der Evolutionsstrategie von Rechenberg bestimmt werden.

Die auf diese Weise berechneten atomaren und quasimolekularen TFDW-Gesamtenergien stimmen sehr gut mit HF-Werten (falls vorhanden) überein. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode kann somit als echte Alternative zum HF-Verfahren angesehen werden. Diese Aussage gilt insbesondere auch für die Berechnung von Orbitalenergien bzw. von Korrelationsdiagrammen, die im Rahmen einer anderen Arbeit [63,64] erfolgreich nach dem in der Einleitung beschriebenen Prinzip durchgeführt wurde.

Die in der Arbeit vorgestellte relativistische Erweiterung des TFDW-Modells liefert sehr zufriedenstellende Ergebnisse für mittelschwere und schwere Systeme bis etwa $Z = 80$. Ein

Ziel für die Zukunft bleibt die adäquate Beschreibung noch schwererer, insbesondere auch superschwerer Systeme. Hier bieten sich zwei Möglichkeiten an: Zum einen besteht die Hoffnung, daß die in Kapitel II.6. durchgeführte vollrelativistische Gradientenentwicklung doch noch in eine verwertbare Form gebracht werden kann. Möglicherweise muß man hierzu zu der Operator-Differentialgleichung (II4.10) zurückgehen, welche sich im vollrelativistischen Fall auf

$$\frac{\partial \hat{K}}{\partial \lambda} = [\hat{a}, \hat{K}] + \lambda [\hat{a}, \hat{b}] \hat{K}$$

reduziert. Eine formale Lösung dieser Gleichung kann man direkt angeben:

$$\hat{K} = e^{\lambda \hat{a}} \exp\{-\lambda e^{-\lambda \hat{a}} \hat{b} e^{\lambda \hat{a}} + \int_0^\lambda d\kappa e^{-\kappa \hat{a}} \hat{b} e^{\kappa \hat{a}}\} e^{-\lambda \hat{a}}.$$

Es ist jedoch nicht ohne weiteres zu übersehen, ob diese Darstellung Vorteile gegenüber der üblichen Form der Gradientenentwicklung bringt.

Die andere Möglichkeit zur adäquaten Beschreibung schwerer Systeme besteht in der Einschließung von FW-Transformationen höherer Ordnung. In diesem Zusammenhang muß allerdings auch das beschriebene Mehrdeutigkeitsproblem genauer untersucht werden. Möglicherweise kann man allgemein zeigen, daß sich trotz der Mehrdeutigkeit der FW-Transformation eine eindeutige Gradientenentwicklung ergibt. Entsprechendes konnte für den Term dritter Ordnung $\frac{1}{8m^3} (\nabla v_{\text{eff}})^2$ im Rahmen dieser Arbeit bereits gezeigt werden.

Ferner verlangt eine konsistente Behandlung des Problems im FW-Bild zusätzlich, daß auch der ursprüngliche Vielteilchen-Hamiltonian (III1.1) FW-transformiert wird. Der Einteilchen-Operator $\hat{W}$ hat dann beispielsweise die Form

$$\hat{W} = \sum_i (w(\vec{r}_i) + \frac{1}{8m^2} \Delta w(\vec{r}_i) + \frac{1}{4m^2} \vec{\sigma}^{(i)} \cdot (\vec{\nabla} w(\vec{r}_i)) \times \vec{p}^{(i)}) .$$

Eine entsprechende Transformation des Zweiteilchen-Potentials $\hat{V}$ (welche im Rahmen einer 16-komponentigen Theorie [65] behandelt werden muß) liefert allerdings Terme von der Struktur der Breit-Wechselwirkung. Es ist somit nur sinnvoll, die FW-Transformation des Vielteilchen-Hamiltonian zusammen mit der zusätzlichen Berücksichtigung der Breit-Wechselwirkung zu behandeln. Überhaupt ist die Einschließung quantenelektrodynamischer Effekte eine wesentliche Weiterführung. So konnte Rajagopal [7] zeigen, daß die Berücksichtigung entsprechender Korrekturen im relativistischen Austauschterm (III3.21) bereits in der ersten schwachrelativistischen Näherung (proportional zu ρ^2) einen Unterschied von Faktor 6 ergibt.

Ein etwas ferner gestecktes Ziel ergibt sich aus der Hoffnung, auch die Korrelationsenergie in ähnlich systematischer Weise behandeln zu können. Wenn dieses Ziel erreicht ist, stellt der Dichtefunktional-Formalismus eine umfassende und in sich geschlossene Theorie zur Beschreibung von Fermionensystemen dar.

V. Anhang

V.1. Mathematische Einzelheiten der relativistischen Gradientenentwicklung

Es werden als erstes die Mehrfachkommutatoren $K_j(\hat{c})$ und $K_j(\hat{c} K_i(\hat{c}))$ bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$ berechnet.

$$\begin{aligned} K_1(\hat{c}) &= [\hat{a}, \hat{c}] = (i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m) (i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)) - (i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)) (i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m) \\ &= -(\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla}) (\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)) - i m \beta \vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F) \\ &\quad + (\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)) (\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla}) + i m \vec{\alpha} \beta \cdot (\vec{\nabla} E_F) \\ &= \sum_{1j} [-\alpha_1 \alpha_j (\partial_{1j}^2 E_F + (\partial_j E_F) \partial_1) + \alpha_j \alpha_1 (\partial_j E_F) \partial_1] \\ &\quad + i m (\vec{\alpha} \beta - \beta \vec{\alpha}) \cdot (\vec{\nabla} E_F) \\ &= \sum_{1j} (\alpha_j \alpha_1 - \alpha_1 \alpha_j) (\partial_j E_F) \partial_1 - \sum_{1j} \alpha_1 \alpha_j (\partial_{1j}^2 E_F) \\ &\quad + i m (\vec{\alpha} \beta - \beta \vec{\alpha}) \cdot (\vec{\nabla} E_F) \end{aligned}$$

Mit $\alpha_1 \alpha_j = 2 \delta_{1j} - \alpha_j \alpha_1$, $\alpha_1 \beta = -\beta \alpha_1$

erhalten wir

$$\begin{aligned} K_1(\hat{c}) &= 2 \sum_{1j} \alpha_j \alpha_1 (\partial_j E_F) \partial_1 - 2 \sum_{1j} \delta_{1j} (\partial_j E_F) \partial_1 - \sum_1 \alpha_1^2 (\partial_{11}^2 E_F) \\ &\quad + 2 i m \vec{\alpha} \beta \cdot (\vec{\nabla} E_F) \\ &= 2 \vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F) \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - 2 (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{\nabla} - \Delta E_F + 2 i \vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F) (\beta m) \\ &= - 2 (i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)) (i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m) - 2 (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{\nabla} - \Delta E_F \end{aligned}$$

Mit den Definitionen

$$\hat{d} := 2(\vec{\nabla}_{E_F}) \cdot \vec{\nabla} \quad \text{und} \quad \hat{f} := (\Delta E_F)$$

erhalten wir also

$$K_1(\hat{c}) = \hat{c}(-2\hat{a}) - \hat{d} - \hat{f} .$$

Mit diesem Resultat berechnen wir den Zweifachkommutator

$$\begin{aligned} K_2(\hat{c}) &= [\hat{a}, K_1(\hat{c})] = [\hat{a}, \hat{c}(-2\hat{a})] - [\hat{a}, \hat{d}] - [\hat{a}, \hat{f}] \\ &= [\hat{a}, \hat{c}](-2\hat{a}) - [\hat{a}, \hat{d}] - [\hat{a}, \hat{f}] = K_1(\hat{c})(-2\hat{a}) - [\hat{a}, \hat{d}] - [\hat{a}, \hat{f}] . \end{aligned}$$

Für die Kommutatoren $[\hat{a}, \hat{f}]$ und $[\hat{a}, \hat{d}]$ ergibt sich bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$

$$[\hat{a}, \hat{f}] = (i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m)(\Delta E_F) - (\Delta E_F)(i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m) = i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} \Delta E_F) = \sigma + O(\hbar^3)$$

$$\begin{aligned} \hat{a} \hat{d} &= (i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m) 2(\vec{\nabla}_{E_F}) \cdot \vec{\nabla} \\ &= 2i \sum_{1j} \alpha_1 \partial_1 (\partial_j E_F) \partial_j - 2\beta m (\vec{\nabla}_{E_F}) \cdot \vec{\nabla} \\ &= 2i \sum_{1j} \alpha_1 [(\partial_{1j}^2 E_F) \partial_j + (\partial_j E_F) \partial_{1j}^2] - 2\beta m (\vec{\nabla}_{E_F}) \cdot \vec{\nabla} \\ &= 2i \sum_{1j} (\partial_j \alpha_1 \partial_1 E_F) \partial_j + 2i (\partial_j E_F) \partial_j \alpha_1 \partial_1 - 2(\vec{\nabla}_{E_F}) \cdot \vec{\nabla} (\beta m) \\ &= 2(\vec{\nabla} [i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla}_{E_F})]) \cdot \vec{\nabla} + 2(\vec{\nabla}_{E_F}) \cdot \vec{\nabla} (i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m) . \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$[\hat{a}, \hat{d}] = 2(\vec{\nabla} [i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla}_{E_F})]) \cdot \vec{\nabla} =: g$$

und somit

$$K_2(\hat{c}) = K_1(\hat{c})(-2\hat{a}) - \hat{g} \quad . \quad (V1)$$

Für den Dreifachkommutator folgt damit

$$K_3(\hat{c}) = [\hat{a}, K_2(\hat{c})] = [\hat{a}, K_1(\hat{c})](-2\hat{a}) - [\hat{a}, \hat{g}] = K_2(\hat{c})(-2\hat{a}) - [\hat{a}, \hat{g}] .$$

Der Kommutator $[\hat{a}, \hat{g}]$ liefert bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$

$$\hat{a} \hat{g} = (i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m) (2(\vec{\nabla} [i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} E_F]) \cdot \vec{\nabla} - (2(\vec{\nabla} [i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} E_F])) (i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m)$$

$$= -2 \sum_{1jk} \alpha_1 \partial_1 \alpha_j (\partial_{jk}^2 E_F) \partial_k - 2im \vec{\nabla} [\beta \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} E_F] \cdot \vec{\nabla}$$

$$+ 2 \sum_{1jk} \alpha_j (\partial_{jk}^2 E_F) \partial_k \alpha_1 \partial_1 + 2im \vec{\nabla} [\vec{\alpha} \beta \cdot \vec{\nabla} E_F] \cdot \vec{\nabla}$$

$$= 2 \sum_{1jk} (\alpha_j \alpha_1 - \alpha_1 \alpha_j) (\partial_{jk}^2 E_F) \partial_{1k}^2 + O(\hbar^3)$$

$$+ 2im \vec{\nabla} [(\vec{\alpha} \beta - \beta \vec{\alpha}) \cdot (\vec{\nabla} E_F)] \cdot \vec{\nabla}$$

$$= 4 \sum_{1jk} (\partial_k \alpha_j \partial_j E_F) \partial_k \alpha_1 \partial_1 - 4 \sum_{1jk} \delta_{1j} (\partial_{jk}^2 E_F) \partial_{1k}^2$$

$$+ 4im \vec{\nabla} [\vec{\alpha} \beta \cdot \vec{\nabla} E_F] \cdot \vec{\nabla}$$

$$= -2(2\vec{\nabla} [i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)] \cdot \vec{\nabla}) (i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla}) - 2(2\vec{\nabla} [i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)] \cdot \vec{\nabla}) (-\beta m)$$

$$- 4 \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 E_F) \partial_{jk}^2 \quad .$$

Mit der Definition

$$\hat{h} := 4 \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 E_F) \partial_{jk}^2$$

folgt dann

$$[\hat{a}, \hat{g}] = \hat{g}(-2\hat{a}) - \hat{h} . \quad (V2)$$

In analoger Weise erhält man

$$K_4(\hat{c}) = [\hat{a}, K_3(\hat{c})] = (K_2(\hat{c})(-2\hat{a}) - 2[\hat{a}, \hat{g}])(-2\hat{a}) .$$

Mit diesen Resultaten für $K_1(\hat{c}) \dots K_4(\hat{c})$ als Verankerung beweisen wir im folgenden mit vollständiger Induktion die Gleichung

$$K_i(\hat{c}) = (K_2(\hat{c})(-2\hat{a}) - (i-2)[\hat{a}, \hat{g}])(-2\hat{a})^{i-3} .$$

Die Aussage gelte für i ; dann folgt

$$\begin{aligned} K_{i+1}(\hat{c}) &= [\hat{a}, K_i(\hat{c})] \\ &= ([\hat{a}, K_2(\hat{c})(-2\hat{a})] - (i-2)[\hat{a}, [\hat{a}, \hat{g}]])(-2\hat{a})^{i-3} \\ &= (K_3(\hat{c})(-2\hat{a}) - (i-2)[\hat{a}, \hat{g}])(-2\hat{a})^{i-3} \\ &= (K_2(\hat{c})(-2\hat{a}) - [\hat{a}, \hat{g}] - (i-2)[\hat{a}, \hat{g}])(-2\hat{a})^{(i+1)-3} \\ &= (K_2(\hat{c})(-2\hat{a}) - ((i+1)-2)[\hat{a}, \hat{g}])(-2\hat{a})^{(i+1)-3} \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Setzen wir hierin die Ausdrücke (V1), (V2) für $K_2(\hat{c})$ und $[\hat{a}, \hat{g}]$ ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} K_i(\hat{c}) &= \hat{c}(-2\hat{a})^i - \hat{d}(-2\hat{a})^{i-1} - \hat{f}(-2\hat{a})^{i-1} - (i-1)\hat{g}(-2\hat{a})^{i-2} \\ &\quad + (i-2)\hat{h}(-2\hat{a})^{i-3} . \end{aligned}$$

Mit der Konvention, daß Terme mit negativem Exponenten Null

gesetzt werden, gilt diese Gleichung für alle $i \in \mathbb{N}_0$.

Im folgenden berechnen wir die Kommutatoren $K_j(\hat{c}K_i(\hat{c}))$:

$$K_0(\hat{c}K_i(\hat{c})) = \hat{c}K_i(\hat{c}) = \hat{c}^2(-2\hat{a})^i - \hat{c}\hat{d}(-2\hat{a})^{i-1} + O(\hbar^3)$$

$$K_1(\hat{c}K_i(\hat{c})) = [\hat{a}, K_0(\hat{c}K_i(\hat{c}))] = [\hat{a}, \hat{c}^2](-2\hat{a})^i - [\hat{a}, \hat{c}\hat{d}](-2\hat{a})^{i-1}.$$

Da der Operator

$$\hat{c}^2 = (i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)) (i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)) = -(\nabla E_F)^2$$

bereits von zweiter Ordnung in $\hbar$ ist, folgt

$$[\hat{a}, \hat{c}^2] = \sigma + O(\hbar^3).$$

Weiterhin erhalten wir

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{c}\hat{d}] &= (i\vec{\alpha}\vec{\nabla} - \beta m) (i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)) 2(\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{\nabla} - (i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)) 2(\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{\nabla} (i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m) \\ &= -2 \sum_{j,k} \alpha_j \partial_j \alpha_k (\partial_j E_F) (\partial_k E_F) \partial_k - 2im\beta \vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F) (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{\nabla} \\ &\quad + 2 \sum_{j,k} \alpha_j (\partial_j E_F) (\partial_k E_F) \partial_k \alpha_j \partial_j + 2im\vec{\alpha} \beta \cdot (\vec{\nabla} E_F) (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{\nabla} \\ &= 2 \sum_{j,k} (\alpha_j \alpha_k - \alpha_k \alpha_j) (\partial_j E_F) (\partial_k E_F) \partial_{jk}^2 + 2im(\vec{\alpha} \beta - \beta \vec{\alpha}) \cdot (\vec{\nabla} E_F) (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{\nabla} \\ &= (i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)) 2(\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{\nabla} (-2) (i\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta m) - 4 \sum_{j,k} (\partial_j E_F) (\partial_k E_F) \partial_{jk}^2. \end{aligned}$$

Mit der Definition

$$\hat{k} := 4 \sum_{j,k} (\partial_j E_F) (\partial_k E_F) \partial_{jk}^2$$

gilt dann

$$[\hat{a}, \hat{c}\hat{d}] = \hat{c}\hat{d}(-2\hat{a}) - \hat{k} .$$

Somit erhalten wir insgesamt

$$K_1(\hat{c}K_i(\hat{c})) = \begin{cases} -\hat{c}\hat{d}(-2\hat{a})^i + \hat{k}(-2\hat{a})^{i-1} & : i > 0 \\ 0 & : i = 0 \end{cases} .$$

Aus diesem Resultat ergibt sich bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$ in direkter Weise

$$K_j(\hat{c}K_i(\hat{c})) = \begin{cases} -\hat{c}\hat{d}(-2\hat{a})^{j+i-1} + \hat{k}(-2\hat{a})^{j+i-2} & : j > 0, i > 0 \\ 0 & : j > 0, i = 0 \\ \hat{c}^2(-2\hat{a})^i - \hat{c}\hat{d}(-2\hat{a})^{i-1} & : j = 0, i \in \mathbb{N} \end{cases} .$$

Für die Rekursionsformel der $\hat{O}_n$ ist folgende Summe zu berechnen:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=0}^{n-4} (i+3) K_{(n-4)-i}(\hat{c}K_i(\hat{c})) \\ &= \sum_{i=1}^{n-5} (i+3) K_{(n-4)-i}(\hat{c}K_i(\hat{c})) + 3K_{n-4}(\hat{c}K_0(\hat{c})) + (n-1)K_0(\hat{c}K_{n-4}(\hat{c})) \\ &= \sum_{i=1}^{n-5} (i+3) (-\hat{c}\hat{d}(-2\hat{a})^{(n-4)-1} + \hat{k}(-2\hat{a})^{(n-4)-2}) \\ & \quad + (n-1) (\hat{c}^2(-2\hat{a})^{(n-4)} - \hat{c}\hat{d}(-2\hat{a})^{(n-4)-1}) \\ &= (n-1) \hat{c}^2(-2\hat{a})^{n-4} - \hat{c}\hat{d} \cdot \left[\sum_{i=1}^{n-4} (i+3) \right] (-2\hat{a})^{(n-4)-1} \\ & \quad + \hat{k} \left[\sum_{i=1}^{n-5} (i+3) \right] (-2\hat{a})^{(n-4)-2} \\ &= (n-1) \hat{c}^2(-2\hat{a})^{n-4} - \frac{1}{2}(n^2-n-12) \hat{c}\hat{d}(-2\hat{a})^{n-5} + \frac{1}{2}(n^2-3n-10) \hat{k}(-2\hat{a})^{n-6} . \end{aligned}$$

Mit diesem Ergebnis können wir die Operatoren $\hat{O}_n$ explizit hinschreiben:

$$\begin{aligned}\hat{O}_n &= \frac{1}{n!} (K_{n-2}(\hat{c}) + \sum_{i=0}^{n-4} (i+3) K_{(n-4)-i}(\hat{c} K_i(\hat{c}))) \\ &= \frac{1}{n!} (\hat{c}(-2\hat{a})^{n-2} \delta_{n<2} - \hat{d}(-2\hat{a})^{n-3} \delta_{n<3} - \hat{f}(-2\hat{a})^{n-3} \delta_{n<3} \\ &\quad + (n-1) \hat{c}^2 (-2\hat{a})^{n-4} \delta_{n<4} - (n-3) \hat{g}(-2\hat{a})^{n-4} \delta_{n<4} + (n-4) \hat{h}(-2\hat{a})^{n-5} \delta_{n<5} \\ &\quad - \frac{1}{2} (n^2 - n - 12) \hat{c} \hat{d} (-2\hat{a})^{n-5} \delta_{n<5} + \frac{1}{2} (n^2 - 3n - 10) \hat{k}(-2\hat{a})^{n-6} \delta_{n<6}) .\end{aligned}$$

Mit dem Symbol

$$\delta_{i<j} := \begin{cases} 0 & : i < j \\ 1 & : i \geq j \end{cases}$$

wurde hier der obigen Konvention Rechnung getragen, daß Ausdrücke mit negativem Exponenten Null gesetzt werden.

Zur Berechnung der Skalarprodukte $\langle \vec{p}_s(e^-) | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{O}_n | \vec{p}_s(e^-) \rangle$ verwenden wir zunächst

$$(-2\hat{a})^j | \vec{p}_s(e^-) \rangle = (2\hat{t})^j | \vec{p}_s(e^-) \rangle = (2E_p)^j | \vec{p}_s(e^-) \rangle .$$

Damit erhält man

$$\begin{aligned}\langle \vec{p}_s | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{O}_n | \vec{p}_s \rangle &= \frac{1}{n!} \langle \vec{p}_s | \vec{r} \rangle \cdot \{ (2E_p)^{n-2} \delta_{n<2} \langle \vec{r} | \hat{c} | \vec{p}_s \rangle \\ &\quad - (2E_p)^{n-3} \delta_{n<3} \langle \vec{r} | \hat{d} | \vec{p}_s \rangle - (2E_p)^{n-3} \delta_{n<3} \langle \vec{r} | \hat{f} | \vec{p}_s \rangle \\ &\quad + (n-1) (2E_p)^{n-4} \delta_{n<4} \langle \vec{r} | \hat{c}^2 | \vec{p}_s \rangle - (n-3) (2E_p)^{n-4} \delta_{n<4} \langle \vec{r} | \hat{g} | \vec{p}_s \rangle \\ &\quad + (n-4) (2E_p)^{n-5} \delta_{n<5} \langle \vec{r} | \hat{h} | \vec{p}_s \rangle - \frac{1}{2} (n^2 - n - 12) (2E_p)^{n-5} \delta_{n<5} \langle \vec{r} | \hat{c} \hat{d} | \vec{p}_s \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} (n^2 - 3n - 10) (2E_p)^{n-6} \delta_{n<6} \langle \vec{r} | \hat{k} | \vec{p}_s \rangle \} .\end{aligned}$$

Jetzt müssen noch die Matrixelemente der Operatoren $\hat{c}$, $\hat{d}$, $\hat{f}$, $\hat{c}^2$, $\hat{g}$, $\hat{h}$, $\hat{c}\hat{d}$ und $\hat{k}$ berechnet werden. Exemplarisch führen wir hier die Berechnung des ersten Terms vor:

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{p}_s | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{c} | \vec{p}_s \rangle &= N(p) u_s^+ e^{-i\vec{p}\vec{r}} N(p) (i\vec{\alpha} \cdot (\vec{\nabla} E_F)) u_s e^{i\vec{p}\vec{r}} \\
 &= iN(p)^2 u_s^+ (\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} E_F) u_s \\
 &= iN(p)^2 \left(\chi_s^+, \chi_s^+ + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E_p + m} \right) \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} E_F) \\ \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} E_F) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_s \\ \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E_p + m} \chi_s \end{pmatrix} \\
 &= iN(p)^2 \left(\chi_s^+, \chi_s^+ + \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{E_p + m} \right) \begin{pmatrix} \frac{1}{E_p + m} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} E_F) \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \chi_s \\ \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} E_F) \chi_s \end{pmatrix} \\
 &= \frac{iN(p)^2}{E_p + m} \chi_s^+ \{ \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} E_F) \vec{\sigma} \cdot \vec{p} + \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} E_F) \} \chi_s \\
 &= \frac{iN(p)^2}{E_p + m} \chi_s^+ \{ (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{p} + i\vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} E_F) \times \vec{p} + \vec{p} \cdot (\vec{\nabla} E_F) + i\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \times (\vec{\nabla} E_F) \} \chi_s \\
 &= \frac{i}{2E_p} \chi_s^+ \{ 2(\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{p} \} \chi_s = \frac{i}{E_p} (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{p} .
 \end{aligned}$$

Berechnet man die anderen Terme in analoger Weise, so erhält man nach geeigneter Zusammenfassung das folgende Endresultat:

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{p}_s | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \hat{O}_n | \vec{p}_s \rangle &= \frac{1}{n!} \left\{ \frac{i}{E_p} (\vec{\nabla} E_F) \cdot \vec{p} \delta_{n,2} \right. \\
 &\quad + (n-1) 2^{n-4} [E_p^{n-6} \sum_{jk} (\partial_j E_F) (\partial_k E_F) p_j p_k \delta_{n<5} - E_p^{n-4} (\nabla E_F)^2 \delta_{n<4}] \\
 &\quad \left. + 2^{n-3} [E_p^{n-5} \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 E_F) p_j p_k \delta_{n<4} - E_p^{n-3} (\Delta E_F) \delta_{n<3}] \right\} .
 \end{aligned}$$

Nach Einsetzen dieses Ausdrucks in die Gleichungen für $\rho(\vec{r})$ und $\tau(\vec{r})$ und anschließender Elimination von $E_F(\vec{r})$ erhält man Gleichung (II6.13):

$$\tau(\vec{r}) = \frac{m^4}{\pi^2} \left(\frac{1}{8} [x(2x^2+1)E_x - \operatorname{arcsinh} x] - \frac{1}{3}x^3 \right) + \frac{1}{72m} \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho} B(x)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } B(x) &= \frac{8x}{E_x^2} [h(mE_x) - mE_x f(mE_x) - \frac{1}{m} \frac{d}{dE_x} (k(mE_x) - mE_x g(mE_x))] \\ &= \frac{x}{E_x^2} (-3 [\frac{d^3}{dE_x^3} (xE_x^2) - E_x \frac{d^3}{dE_x^3} (xE_x)] \\ &+ \sum_{n=5}^{\infty} \frac{(n-1)2^{n-1}}{n!} [\frac{d^{n-1}}{dE_x^{n-1}} ((x^3 - 3xE_x^2)E_x^{n-4}) - E_x \frac{d^{n-1}}{dE_x^{n-1}} ((x^3 - 3xE_x^2)E_x^{n-5})] \\ &\quad - \frac{d}{dE_x} \{-4 [\frac{d^2}{dE_x^2} (xE_x^2) - E_x \frac{d^2}{dE_x^2} (xE_x)] \\ &+ \sum_{n=4}^{\infty} \frac{2^n}{n!} [\frac{d^{n-1}}{dE_x^{n-1}} ((x^3 - 3xE_x^2)E_x^{n-3}) - E_x \frac{d^{n-1}}{dE_x^{n-1}} ((x^3 - 3xE_x^2)E_x^{n-4})] \} \end{aligned}$$

Zur weiteren Vereinfachung dieses Ausdrucks beweisen wir zunächst die Formel

$$\frac{d^1}{dy^1} (f(y)y^k) - y \frac{d^1}{dy^1} (f(y)y^{k-1}) = 1 \cdot \frac{d^{1-1}}{dy^{1-1}} (f(y)y^{k-1}), \quad 1 \geq k. \quad (V3)$$

Nach der Leibnizschen Regel gilt

$$\frac{d^1}{dy^1} (f(y)y^j) = \sum_{i=0}^1 \binom{1}{i} \frac{d^{1-i}}{dy^{1-i}} (y^j) \frac{d^i f}{dy^i} = \sum_{i=1-j}^1 \binom{1}{i} \frac{j!}{(i-(1-j))!} y^{i-(1-j)} \frac{d^i f}{dy^i}.$$

Hieraus folgt

$$\begin{aligned}
 & \frac{d^1}{dy^1} (f(y) y^k) - y \frac{d^1}{dy^1} (f(y) y^{k-1}) \\
 &= \sum_{i=1-k}^1 \binom{1}{i} \frac{k!}{(i-(1-k))!} y^{i-(1-k)} \frac{d^i f}{dy^i} - \sum_{i=1-k+1}^1 \binom{1}{i} \frac{(k-1)!}{(i-(1-k+1))!} y^{i-(1-k)} \frac{d^i f}{dy^i} \\
 &= \binom{1}{1-k} k! \frac{d^{1-k} f}{dy^{1-k}} + \sum_{i=1-k+1}^1 \frac{1!}{i!(1-i)!} \frac{(k-1)!}{(i-(1-k))!} (1-i) y^{i-(1-k)} \frac{d^i f}{dy^i} \\
 &= \frac{1!}{(1-k)!} \frac{d^{1-k} f}{dy^{1-k}} + 1 \cdot \sum_{i=1-k+1}^{1-1} \binom{1-1}{i} \frac{(k-1)!}{(i-(1-k))!} y^{i-(1-k)} \frac{d^i f}{dy^i} \\
 &= 1 \sum_{i=1-k}^{1-1} \binom{1-1}{i} \frac{(k-1)!}{(i-(1-k))!} y^{i-(1-k)} \frac{d^i f}{dy^i} = 1 \cdot \frac{d^{1-1}}{dy^{1-1}} (f(y) y^{k-1}) \quad \text{q.e.d.}
 \end{aligned}$$

Setzt man nun (V3) ein, so ergibt sich für B(x)

$$\begin{aligned}
 B(x) &= \frac{x}{E_x^2} \left(-9 \frac{d^2}{dE_x^2} (xE_x) + \sum_{n=5}^{\infty} \frac{(n-1) 2^{n-1}}{n!} \frac{d^{n-2}}{dE_x^{n-2}} ((x^3 - 3xE_x^2) E_x^{n-5}) \right) \\
 &\quad - \frac{d}{dE_x} \left\{ -8 \frac{d}{dE_x} (xE_x) + \sum_{n=4}^{\infty} \frac{(n-1) 2^n}{n!} \frac{d^{n-2}}{dE_x^{n-2}} ((x^3 - 3xE_x^2) E_x^{n-4}) \right\} \\
 &= \frac{x}{E_x^2} \left(- \frac{d^2}{dE_x^2} (xE_x) + \sum_{n=4}^{\infty} \frac{n^2 2^n}{(n+1)!} \frac{d^{n-1}}{dE_x^{n-1}} ((x^3 - 3xE_x^2) E_x^{n-4}) \right) \\
 &\quad - \sum_{n=4}^{\infty} \frac{(n-1) 2^n}{n!} \frac{d^{n-1}}{dE_x^{n-1}} ((x^3 - 3xE_x^2) E_x^{n-4}) \\
 &= \frac{x}{E_x^2} \left(- \frac{d^2}{dE_x^2} (xE_x) + \sum_{n=4}^{\infty} \frac{2^n}{(n+1)!} \frac{d^{n-1}}{dE_x^{n-1}} ((x^3 - 3xE_x^2) E_x^{n-4}) \right) \\
 &= \frac{x}{E_x^2} \left(- \frac{d^2}{dE_x^2} (xE_x) + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{2^{n+1}}{(n+2)!} S_n(x) \right) \\
 \text{mit } S_n(x) &= \frac{d^n}{dE_x^n} ((x^3 - 3xE_x^2) E_x^{n-3}) = \frac{d^n}{dE_x^n} (x^3 E_x^{n-3} - 3xE_x^{n-1}) .
 \end{aligned}$$

Abschließend beweisen wir mit vollständiger Induktion, daß gilt

$$S_n(x) = \frac{E_x}{x} \sum_{i=0}^{n-1} a_{in} \left(\frac{1}{x^2}\right)^i$$

$$\text{Verankerung } n=3: S_3(x) = \frac{d^3}{dE_x^3} (x^3 - 3xE_x^2) = -12\frac{E_x}{x} + 6\frac{E_x}{x}\left(\frac{1}{x^2}\right) - 9\frac{E_x}{x}\left(\frac{1}{x^4}\right).$$

Die behauptete Identität gelte für n . Dann folgt mit Hilfe der obigen Relation (V3)

$$\begin{aligned} S_{n+1}(x) &= (n+1)S_n(x) + E_x \frac{d}{dE_x} S_n(x) \\ &= \frac{E_x}{x} \sum_{i=0}^{n-1} (n+1) a_{in} \left(\frac{1}{x^2}\right)^i - E_x \frac{1}{x^3} \sum_{i=0}^{n-1} a_{in} \left(\frac{1}{x^2}\right)^i \\ &\quad + \frac{E_x}{x} E_x^2 \sum_{i=0}^{n-1} (-2i) a_{in} \left(\frac{1}{x^2}\right)^{i+1} \\ &= \frac{E_x}{x} \sum_{i=0}^{n-1} (n+1-2i) a_{in} \left(\frac{1}{x^2}\right)^i - \frac{E_x}{x} \sum_{i=1}^n a_{(i-1)n} \left(\frac{1}{x^2}\right)^i \\ &\quad - \frac{E_x}{x} \sum_{i=1}^n (2i-2) a_{(i-1)n} \left(\frac{1}{x^2}\right)^i \\ &= \frac{E_x}{x} \sum_{i=0}^n a_{i(n+1)} \left(\frac{1}{x^2}\right)^i \end{aligned}$$

$$\text{mit } a_{i(n+1)} = \begin{cases} (n+1) a_{0n} & : i = 0 \\ (n+1-2i) a_{in} - (2i-1) a_{(i-1)n} & : 0 < i < n \\ -(2n-1) a_{(n-1)n} & : i = n \end{cases}.$$

V.2. Mathematische Einzelheiten der FW-Gradientenentwicklung

Zur Berechnung der Operatoren

$$\hat{C}_i = \frac{(-)^i}{i!} \underbrace{[\hat{b}, [\hat{b}, [\dots [\hat{b}, \hat{a}] \dots]]}_{i \text{ mal}}$$

$$\text{mit } \hat{a} = -\sqrt{\hat{p}^2 + m^2} \quad \text{und} \quad \hat{b} = \hat{E}_F(\vec{r})$$

beweisen wir zuerst mit vollständiger Induktion die Aussage

$$\begin{aligned} \hat{p}^{2n} \hat{E}_F &= -(\Delta \hat{E}_F) \hat{p}^{2n-2} \\ &\quad - \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 \hat{E}_F) \hat{p}_j \hat{p}_k - 2n(n-1) \hat{p}^{2n-4} \\ &\quad - i(\vec{\nabla} \hat{E}_F) \cdot \vec{\hat{p}} - 2n \hat{p}^{2n-2} + \hat{E}_F \hat{p}^{2n} + O(\hbar^3) \end{aligned}$$

Verankerung:

$$\begin{aligned} n=1: \quad \hat{p}^2 \hat{E}_F &= -\sum_j \partial_j^2 \hat{E}_F = -(\Delta \hat{E}_F) - 2(\vec{\nabla} \hat{E}_F) \cdot \vec{\nabla} - \hat{E}_F \Delta \\ &= -(\Delta \hat{E}_F) - 2i(\vec{\nabla} \hat{E}_F) \cdot \vec{\hat{p}} + \hat{E}_F \hat{p}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n=2: \quad \hat{p}^4 \hat{E}_F &= \sum_j \partial_j^2 ((\Delta \hat{E}_F) + 2(\vec{\nabla} \hat{E}_F) \cdot \vec{\nabla} + \hat{E}_F \Delta) \\ &= (\Delta \hat{E}_F) \Delta + 2 \sum_{jk} \partial_j [(\partial_{jk}^2 \hat{E}_F) \partial_k + (\partial_k^2 \hat{E}_F) \partial_j] \\ &\quad + (\Delta \hat{E}_F) \Delta + 2(\vec{\nabla} \hat{E}_F) \cdot \vec{\nabla}^3 + \hat{E}_F \nabla^4 \\ &= 2(\Delta \hat{E}_F) \Delta + 4 \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 \hat{E}_F) \partial_j^2 \partial_k + 4(\vec{\nabla} \hat{E}_F) \cdot \vec{\nabla}^3 + \hat{E}_F \nabla^4 \\ &= -2(\Delta \hat{E}_F) \hat{p}^2 - 4 \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 \hat{E}_F) \hat{p}_j \hat{p}_k - i(\vec{\nabla} \hat{E}_F) \cdot \vec{\hat{p}} 4\hat{p}^2 + \hat{E}_F \hat{p}^4 \end{aligned}$$

Die Aussage gelte für n . Dann folgt

$$\begin{aligned}
 \hat{p}^{2n+2} \tilde{E}_F &= - \sum_j \partial_j^2 (\hat{p}^{2n} \tilde{E}_F) = - (\Delta \tilde{E}_F) \hat{p}^{2n} - \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 \tilde{E}_F) \hat{p}_j \hat{p}_k^{2n(n-1)} \hat{p}^{2n-2} \\
 &\quad + 2 (\partial_{jk}^2 \tilde{E}_F) \partial_{jk}^{2n} \hat{p}^{2n-2} - i (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{p}^{2n} \hat{p}^{2n} \\
 &\quad - (\Delta \tilde{E}_F) \hat{p}^{2n} - 2 (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \vec{\nabla} \hat{p}^{2n} + \tilde{E}_F \hat{p}^{2n+2} \\
 &= - (\Delta \tilde{E}_F) (n+1) \hat{p}^{2n} - \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 \tilde{E}_F) \hat{p}_j \hat{p}_k^{2n(n+1)} \hat{p}^{2n-2} \\
 &\quad - i (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{p}^{2(n+1)} \hat{p}^{2n} + \tilde{E}_F \hat{p}^{2n+2} \quad \text{q.e.d.}
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieses Resultats kann man $\hat{C}_1$ direkt ausrechnen:

$$\begin{aligned}
 \hat{C}_1 &= [\hat{a}, \hat{b}] = [-\sqrt{\hat{p}^2 + m^2}, \tilde{E}_F] = -\sqrt{\hat{p}^2 + m^2} \tilde{E}_F + \tilde{E}_F \sqrt{\hat{p}^2 + m^2} \\
 &= -m \sum_{n=0}^{\infty} \binom{1/2}{n} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n} \tilde{E}_F + \tilde{E}_F \sqrt{\hat{p}^2 + m^2} \\
 &= + (\Delta \tilde{E}_F) \frac{1}{m} \sum_{n=1}^{\infty} \binom{n}{1} \cdot \binom{1/2}{n} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n-2} \\
 &\quad + \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 \tilde{E}_F) \hat{p}_j \hat{p}_k \frac{1}{m^3} \sum_{n=2}^{\infty} 4 \binom{n}{2} \cdot \binom{1/2}{n} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n-4} \\
 &\quad + i (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{p} \frac{1}{m} \sum_{n=1}^{\infty} 2 \binom{n}{1} \binom{1/2}{n} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n-2} .
 \end{aligned}$$

Verwenden wir an dieser Stelle die (auch für reelle α gültigen!) Relationen für die Binomialkoeffizienten

$$\binom{n}{1} \cdot \binom{\alpha}{n} = \alpha \binom{\alpha-1}{n-1} , \quad \binom{n}{2} \cdot \binom{\alpha}{n} = \frac{\alpha(\alpha-1)}{2} \binom{\alpha-2}{n-2} ,$$

so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \hat{C}_1 &= \frac{1}{2} (\Delta \tilde{E}_F) \frac{1}{m} \sum_{n=1}^{\infty} \binom{-1/2}{n-1} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n-2} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 \tilde{E}_F) \hat{p}_j \hat{p}_k \frac{1}{m^3} \sum_{n=2}^{\infty} \binom{-3/2}{n-2} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n-4} \\
 &\quad + i (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} \frac{1}{m} \sum_{n=1}^{\infty} \binom{-1/2}{n-1} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n-2} \\
 &= \frac{1}{2} (\Delta \tilde{E}_F) \frac{1}{m} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{-1/2}{n} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n} \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 \tilde{E}_F) \hat{p}_j \hat{p}_k \frac{1}{m^3} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{-3/2}{n} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n} \\
 &\quad + i (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} \frac{1}{m} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{-1/2}{n} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n} \\
 &= \frac{1}{2} (\Delta \tilde{E}_F) [\hat{p}^2 + m^2]^{-1/2} - \frac{1}{2} \sum_{jk} (\partial_{jk}^2 \tilde{E}_F) \hat{p}_j \hat{p}_k [\hat{p}^2 + m^2]^{-3/2} \\
 &\quad + i (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} [\hat{p}^2 + m^2]^{-1/2} .
 \end{aligned}$$

In ähnlicher Weise berechnet sich $\hat{C}_2$ bis zur zweiten Ordnung in $\hbar$:

$$\begin{aligned}
 \hat{C}_2 &= \frac{1}{2} [\hat{b}, [\hat{b}, \hat{a}]] = \frac{1}{2} [\hat{C}_1, \hat{b}] \\
 &= \frac{i}{2} (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} [\hat{p}^2 + m^2]^{-1/2} \tilde{E}_F - \frac{i}{2} \tilde{E}_F (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} [\hat{p}^2 + m^2]^{-1/2} \\
 &= \frac{i}{2} (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} \frac{1}{m} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{-1/2}{n} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n} \tilde{E}_F - \frac{i}{2} \tilde{E}_F (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} [\hat{p}^2 + m^2]^{-1/2} \\
 &= + \frac{1}{2} (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} \frac{1}{m^3} \sum_{n=1}^{\infty} 2 \binom{n}{1} \binom{-1/2}{n} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n-2} \\
 &\quad + \frac{i}{2} (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} \tilde{E}_F \frac{1}{m} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{-1/2}{n} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n} - \frac{i}{2} \tilde{E}_F (\vec{\nabla} \tilde{E}_F) \cdot \hat{\vec{p}} [\hat{p}^2 + m^2]^{-1/2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{1}{2}((\vec{\nabla} E_F) \cdot \hat{\vec{p}})^2 \frac{1}{m^3} \sum_{n=1}^{\infty} \binom{-3/2}{n-1} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n-2} + \frac{1}{2}(\nabla E_F)^2 \frac{1}{m} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{-1/2}{n} \left(\frac{\hat{p}}{m}\right)^{2n} \\
 &= -\frac{1}{2}((\vec{\nabla} E_F) \cdot \hat{\vec{p}})^2 [\hat{p}^2 + m^2]^{-3/2} + \frac{1}{2}(\nabla E_F)^2 [\hat{p}^2 + m^2]^{-1/2} .
 \end{aligned}$$

Da sich bei jeder weiteren Vertauschung mit E_F die Ordnung in $\hbar$ um eins erhöht, gilt ferner bis zur zweiten Ordnung

$$\hat{C}_i = 0 \quad \text{für} \quad i > 2 .$$

V.3. Parametertabellen der analytischen TF- und TFDW-Potentiale für diverse Systeme

Die Parametrisierung des atomaren TFDW-Potentials lautet

$$v(r) = - \frac{Ze^2}{r} \phi(r) \quad \text{mit} \quad \phi(r) = \frac{1 + ar}{1 + br + cr^2 + dr^2 e^{\alpha r}}$$

In der folgenden Tabelle sind die optimalen Parameter α , a , b , c für neutrale Atome mit Kernladung $5 \leq Z \leq 54$ aufgelistet. Der Parameter d ergibt sich jeweils aus

$$d = b(b-a) - c \quad .$$

Zusätzlich ist die atomare Gesamtenergie für $\lambda = 1/5$ angegeben.

Z	$-E_{\text{TFDW}}$	α	a	b	c
5	24.611	1.1911	30.028	32.359	50.051
6	37.993	1.2537	37.929	40.436	70.411
7	54.862	1.3133	46.242	48.907	93.876
8	75.433	1.3718	54.898	57.708	120.32
9	99.901	1.4263	63.871	66.815	149.49
10	128.442	1.4767	73.125	76.193	181.23
11	161.225	1.5252	82.624	85.809	215.47
12	198.402	1.5709	92.347	95.643	252.05
13	240.120	1.6150	102.26	105.66	290.89
14	286.517	1.6561	112.37	115.87	331.84
15	337.723	1.6951	122.64	126.23	374.85
16	393.863	1.7314	133.10	136.78	419.89
17	455.056	1.7681	143.65	147.42	466.78
18	521.416	1.8010	154.37	158.22	515.49
19	593.053	1.8341	165.19	169.12	566.01
20	670.072	1.8658	176.15	180.17	618.36
21	752.575	1.8952	187.20	191.30	672.23
22	840.660	1.9249	198.37	202.54	727.86

Z	$-E_{TFDW}$	α	a	b	c
23	934.424	1.9519	209.63	213.87	784.96
24	1033.96	1.9781	221.00	225.30	843.66
25	1139.35	2.0032	232.43	236.80	903.77
26	1250.70	2.0271	243.96	248.40	965.42
27	1368.07	2.0535	255.57	260.07	1028.7
28	1491.56	2.0760	267.26	271.83	1093.2
29	1621.25	2.0996	279.01	283.63	1159.1
30	1757.21	2.1197	290.85	295.53	1226.3
31	1899.52	2.1402	302.73	307.48	1294.7
32	2048.26	2.1602	314.71	319.51	1364.6
33	2203.50	2.1801	326.73	331.59	1435.8
34	2365.32	2.1983	338.83	343.74	1508.1
35	2533.78	2.2150	351.01	355.97	1581.8
36	2708.95	2.2345	363.19	368.21	1656.6
37	2890.90	2.2514	375.48	380.55	1732.7
38	3079.70	2.2654	387.80	392.92	1809.7
39	3275.41	2.2835	400.22	405.39	1888.4
40	3478.10	2.2976	412.66	417.88	1967.9
41	3687.83	2.3120	425.17	430.44	2048.7
42	3904.66	2.3256	437.78	443.09	2130.7
43	4128.66	2.3442	450.41	455.77	2214.1
44	4359.88	2.3562	463.09	468.50	2298.2
45	4598.38	2.3695	475.84	481.29	2383.6
46	4844.23	2.3824	488.65	494.15	2470.2
47	5097.47	2.3955	501.53	507.07	2558.0
48	5358.17	2.4081	514.50	520.09	2647.0
49	5626.39	2.4200	527.50	533.13	2737.0
50	5902.16	2.4310	540.56	546.23	2828.1
51	6185.56	2.4425	553.71	559.43	2920.5
52	6476.64	2.4531	566.91	572.67	3014.0
53	6775.44	2.4642	580.19	585.99	3108.7
54	7081.95	2.4774	593.59	599.42	3205.0

Die Parametrisierung für Zweizentren-Potentiale lautet

$$v(\vec{r}) = - \frac{z_1 e^2}{r_1} \phi^{(z_1)}(r_1) - \frac{z_2 e^2}{r_2} \phi^{(z_2)}(r_2) ,$$

wobei für die individuellen Abschirmfunktionen zu setzen ist

$$\phi_{\text{TF}}^{(Z)}(r) = \frac{1}{1 + a_1^{(Z)} r + a_2^{(Z)} r^{3/2} + a_3^{(Z)} r^2 + a_4^{(Z)} r^3}$$

bzw.

$$\phi_{\text{TFDW}}^{(Z)}(r) = \frac{1 + a^{(Z)} r}{1 + b^{(Z)} r + c^{(Z)} r^2 + d^{(Z)} r^2 e^{\alpha r}} .$$

Die optimalen Parameter sind dann Funktionen des internuklearen Abstands R.

TF-Parameter des Systems N-N

R	a_1	a_2	a_3	a_4
0.05	3.491	-1.0229	2.051	0.1350
0.1	3.458	-0.9865	2.030	0.1354
0.2	3.387	-0.9145	1.986	0.1380
0.3	3.288	-0.8537	1.956	0.1378
0.4	3.213	-0.8807	1.991	0.1291
0.5	3.155	-0.8999	1.991	0.1289
0.6	3.106	-0.9214	1.992	0.1287
0.7	3.102	-1.060	2.078	0.1172
0.8	3.093	-1.149	2.111	0.1154
0.9	3.110	-1.294	2.199	0.1038
1.0	3.110	-1.368	2.225	0.1021
1.1	3.112	-1.431	2.239	0.1013
1.2	3.111	-1.476	2.245	0.1010
1.3	3.115	-1.515	2.245	0.1017
1.4	3.115	-1.546	2.245	0.1001
1.5	3.122	-1.582	2.245	0.1004

TF-Parameter des Systems Ne-Ne

R	a_1	a_2	a_3	a_4
0.05	3.998	-1.411	2.754	0.1714
0.1	3.959	-1.361	2.716	0.1729
0.2	3.824	-1.192	2.607	0.1793
0.3	3.693	-1.177	2.630	0.1699
0.4	3.629	-1.242	2.691	0.1512
0.5	3.584	-1.365	2.787	0.1347
0.6	3.558	-1.489	2.858	0.1251
0.7	3.528	-1.542	2.862	0.1281
0.8	3.520	-1.627	2.870	0.1324
0.9	3.503	-1.658	2.848	0.1384
1.0	3.498	-1.707	2.840	0.1415
1.1	3.492	-1.736	2.805	0.1495
1.2	3.494	-1.781	2.801	0.1499
1.3	3.488	-1.793	2.770	0.1532
1.4	3.481	-1.792	2.716	0.1638
1.5	3.478	-1.788	2.685	0.1622

TF-Parameter des Systems Al-F

R	$z_1 = 9$				$z_2 = 13$			
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_1	a_2	a_3	a_4
0.1	3.9626	-0.91936	2.2075	0.24156	4.2005	-1.8646	3.4479	0.15153
0.2	3.7750	-0.81148	2.3806	0.25153	4.0130	-1.3920	2.9199	0.18390
0.3	3.6261	-0.75245	2.3503	0.24855	3.9098	-1.3398	2.9025	0.18029
0.35	3.5587	-0.75737	2.3493	0.24646	3.8672	-1.3324	2.9026	0.17838
0.4	3.5129	-0.79513	2.3845	0.24098	3.8307	-1.3530	2.9202	0.17205
0.45	3.4935	-0.91570	2.4695	0.22884	3.8244	-1.4332	2.9864	0.15841
0.5	3.4753	-1.0233	2.5630	0.21889	3.8062	-1.4865	3.0112	0.14872
0.6	3.4538	-1.2041	2.6765	0.19914	3.7959	-1.6223	3.0940	0.13823
0.7	3.4208	-1.3174	2.6997	0.18833	3.7974	-1.7700	3.2080	0.12885
0.8	3.4273	-1.4924	2.7968	0.17622	3.8146	-1.9270	3.3034	0.11500
0.9	3.4437	-1.6742	2.9125	0.14846	3.8300	-2.0594	3.3805	0.10723
1.0	3.4472	-1.7921	2.9619	0.14620	3.8350	-2.1284	3.4000	0.10351
1.1	3.4601	-1.8963	3.0008	0.13919	3.8436	-2.2020	3.4325	0.095476
1.2	3.4528	-1.9239	2.9698	0.13882	3.8502	-2.2491	3.4405	0.095892
1.3	3.4506	-1.9534	2.9525	0.13958	3.8491	-2.2577	3.4093	0.096845
1.4	3.4480	-1.9742	2.9259	0.13890	3.8483	-2.2680	3.3883	0.098204
1.5	3.4442	-1.9832	2.8985	0.13825	3.8415	-2.2592	3.3541	0.098818
1.6	3.4406	-1.9819	2.8573	0.13893	3.8384	-2.2459	3.3052	0.10174
1.8	3.4361	-1.9800	2.7877	0.14039	3.8289	-2.2178	3.2323	0.10381
2.0	3.4202	-1.9264	2.6691	0.15042	3.8121	-2.1515	3.1182	0.11499

TFDW-Parameter und -Energien des Systems N-N

R	$-E_{\text{TFDW}}$	α	a	b	c
0.05	264.62	1.4245	55.499	58.818	145.33
0.1	245.85	1.2696	42.817	46.010	98.474
0.2	220.16	1.1937	37.673	40.718	73.616
0.3	202.93	1.1769	38.184	41.138	67.779
0.4	190.37	1.1215	40.546	43.434	64.426
0.5	180.71	1.1938	40.857	43.696	69.094
0.6	173.05	1.2243	42.402	45.209	72.177
0.7	166.80	1.2715	42.858	45.636	75.697
0.8	161.62	1.2996	44.057	46.818	79.538
0.9	157.26	1.3295	44.357	47.100	81.717
1.0	153.53	1.3482	44.508	47.239	84.274
1.1	150.31	1.3766	45.322	48.043	87.143
1.2	147.51	1.3838	45.588	48.298	88.657
1.5	140.94	1.4149	45.902	48.593	92.346
1.975	134.05	1.3419	46.145	48.821	92.528
2.000	133.77	1.3460	46.107	48.782	92.669
2.025	133.49	1.3508	45.909	48.583	92.616
2.050	133.22	1.3563	45.828	48.503	92.734
2.075	132.96	1.3623	45.803	48.477	92.934
2.100	132.70	1.3686	45.652	48.326	92.945
2.125	132.44	1.3750	45.577	48.250	93.075
2.150	132.19	1.3791	45.441	48.114	93.047
2.175	131.95	1.3874	45.435	48.108	93.336
2.200	131.71	1.4000	45.333	48.006	93.585

TFDW-Parameter und -Energien des Systems Ne-Ne

R	$-E_{\text{TFDW}}$	α	a	b	c
0.05	607.42	1.5630	77.090	80.861	235.24
0.1	559.84	1.5359	61.046	64.672	172.10
0.2	497.84	1.3387	59.141	62.603	137.65
0.3	457.64	1.3267	60.734	64.094	131.78
0.4	428.90	1.3611	62.587	65.880	134.56
0.5	407.17	1.3959	64.674	67.916	140.42
0.6	390.15	1.4014	67.265	70.472	145.76
0.7	376.41	1.4509	68.605	71.786	152.81
0.8	365.12	1.4858	69.273	72.430	157.67
0.9	355.68	1.5158	69.847	72.989	162.09
1.0	347.68	1.5430	71.213	74.343	167.51
1.1	340.81	1.5709	71.345	74.465	170.52
1.2	334.86	1.5971	71.945	75.056	174.34
1.3	329.66	1.6140	71.988	75.092	176.37
1.4	325.08	1.6147	71.982	75.079	177.26
1.5	321.02	1.6222	71.963	75.057	178.58
2.0	306.08	1.5754	72.633	75.712	181.47

TFDW-Parameter und -Energien des Systems C-Ne

R	$-E_{\text{TFDW}}$	$Z_1 = 6$				$Z_2 = 10$			
		α	a	b	c	α	a	b	c
0.05	364.13	2.2532	55.247	58.685	138.93	1.6852	71.304	74.778	253.74
0.1	338.50	2.3663	37.359	40.698	97.891	1.2615	62.138	65.528	189.89
0.2	304.94	1.8367	32.051	35.197	64.189	1.1575	62.919	66.189	166.30
0.3	282.775	1.4990	32.587	35.580	51.055	1.1001	67.369	70.590	155.58
0.4	266.73	1.4961	34.093	36.993	50.251	1.0667	68.418	71.597	149.99
0.5	254.48	1.4899	34.815	37.640	51.662	1.1248	70.709	73.861	155.74
0.6	244.80	1.4432	36.099	38.861	53.771	1.1583	71.606	74.740	155.75
0.7	236.95	1.4054	37.384	40.096	55.849	1.1911	72.282	75.407	156.92
0.8	230.45	1.4559	38.242	40.921	60.841	1.2212	72.813	75.926	160.50
0.9	224.99	1.4980	37.828	40.478	63.792	1.2500	73.189	76.294	162.98
1.0	220.35	1.4471	37.867	40.487	64.425	1.3278	73.325	76.427	167.10
1.2	212.875	1.3976	38.375	40.953	67.617	1.4838	73.020	76.117	174.52
1.4	207.14	1.3387	38.017	40.567	68.015	1.5693	72.813	75.904	178.27

TFDW-Parameter und -Energien des Systems C-Ar

R	$-E_{\text{TFDW}}$	$Z_1 = 6$				$Z_2 = 18$			
		α	a	b	c	α	a	b	c
0.05	956.23	3.5794	67.567	71.173	206.51	1.6497	135.08	139.32	543.13
0.1	899.37	3.3506	48.260	51.846	141.76	1.6376	136.34	140.44	514.70
0.2	827.05	2.8244	34.018	37.444	85.288	1.6030	142.90	146.87	510.41
0.3	780.96	2.4355	32.046	35.308	66.909	1.5252	147.14	151.06	506.57
0.4	748.35	1.9206	35.290	38.407	53.210	1.4767	149.87	153.77	499.84
0.5	723.905	1.8380	35.672	38.679	51.446	1.4806	151.43	155.32	498.26
0.6	704.85	1.7050	36.999	39.910	50.552	1.4908	152.37	156.25	495.73
0.7	689.58	1.5358	38.101	40.928	49.561	1.5548	153.32	157.20	495.80
0.8	677.07	1.4321	39.061	41.818	51.924	1.6787	153.91	157.79	500.27
0.9	666.67	1.3825	38.332	41.043	54.711	1.7353	154.16	158.05	501.41
1.0	657.88	1.3804	37.954	40.610	59.588	1.8075	153.72	157.60	502.99
1.2	643.87	1.3457	37.543	40.141	63.850	1.8512	153.04	156.91	503.50
1.4	633.21	1.3530	36.277	38.836	64.924	1.8900	152.05	155.93	503.64

TFDW-Parameter und -Energien des Systems O-Ar

R	$-E_{\text{TFDW}}$	$Z_1 = 8$				$Z_2 = 18$			
		α	a	b	c	α	a	b	c
0.05	1139.2	3.6409	70.235	74.136	239.96	1.8558	134.12	138.40	578.89
0.1	1059.8	3.3205	56.266	60.083	175.98	1.7539	133.07	137.22	522.19
0.2	959.74	2.3223	51.183	54.797	117.82	1.5126	141.22	145.23	503.18
0.3	896.41	2.1284	50.026	53.485	98.537	1.4594	145.67	149.62	499.44
0.4	851.80	2.0630	50.531	53.861	95.918	1.4038	148.27	152.19	493.07
0.5	818.41	1.9689	51.596	54.827	95.068	1.3986	150.92	154.82	492.05
0.6	792.47	1.8617	52.651	55.797	96.426	1.4255	151.73	155.62	487.87
0.7	771.70	1.6895	54.179	57.252	96.449	1.5419	152.39	156.27	489.28
0.8	754.74	1.5651	54.840	57.852	97.690	1.6480	153.38	157.27	493.72
0.9	740.65	1.4412	54.927	57.885	100.27	1.8137	154.34	158.24	501.25
1.0	728.77	1.4237	55.219	58.143	104.85	1.8426	154.49	158.38	503.26
1.2	709.86	1.3945	55.878	58.756	111.66	1.8966	154.15	158.03	506.93
1.4	695.50	1.3847	55.876	58.727	114.90	1.9132	153.65	157.53	508.82

TFDW-Parameter und -Energien des Systems I-Cl

R	$-E_{\text{TFDW}}$	$Z_1 = 17$				$Z_2 = 53$			
		α	a	b	c	α	a	b	c
0.01	12772	5.5556	145.81	150.62	624.91	5.2620	527.25	533.97	3570.8
0.03	12121	5.5692	146.31	151.21	612.79	5.2301	528.13	534.63	3436.2
0.05	11664	5.4756	143.45	148.50	616.40	5.0925	537.47	543.76	3384.5
0.06	11471	5.1749	138.83	143.89	602.11	4.4442	538.26	544.47	3348.6
0.07	11297	5.0621	135.06	140.10	583.87	4.0268	547.62	553.77	3382.3
0.08	11124	4.9327	129.36	134.39	556.46	3.4591	546.35	552.47	3347.2
0.09	10979	4.8237	125.92	130.94	536.80	3.1588	549.81	555.88	3348.5
0.1	10843	4.7116	119.88	124.90	504.86	2.7429	558.29	564.33	3375.4
0.15	10304	4.3695	111.45	116.35	442.92	2.3343	554.91	560.89	3166.4
0.2	9911.5	4.2997	111.00	115.80	427.07	2.2373	553.98	559.89	3118.3
0.25	9608.6	4.0917	110.21	114.91	404.87	2.0740	557.33	563.20	3101.6
0.3	9366.3	3.9097	113.73	118.35	398.56	2.1277	558.84	564.69	3100.1
0.4	9002.1	3.6864	120.06	124.51	396.68	2.1177	565.24	571.05	3120.7
0.5	8740.5	3.6307	122.52	126.85	401.46	1.9189	561.16	566.96	3081.2

VI. Literaturverzeichnis

- 1) J. Goodisman, Diatomic Interaction Potential Theory,
Academic Press (New York 1973)
- 2) A.C. Hurley, Introduction to the Electron Theory of
Small Molecules, Academic Press
(London 1976)
- 3) I.M. Torrens, Interatomic Potentials, Academic Press
(New York 1972)
- 4) R. Latter, Phys. Rev. 99, 510 (1955)
- 5) G. Soff, W. Greiner, W. Betz, B. Müller, Phys. Rev. A 20,
169 (1979) und darin befindliche
Referenzen
- 6) P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964)
- 7) A.K. Rajagopal, J. Phys. C 11, L943 (1978)
- 8) L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 542 (1926)
- 9) E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928)
- 10) E. Teller, Rev. Mod. Phys. 34, 627 (1962)
- 11) N.L. Balázs, Phys. Rev. 156, 156 (1967)
- 12) P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 376 (1930)
- 13) C.F. von Weizsäcker, Z. Phys. 96, 431 (1935)
- 14) M.S. Vallarta, N. Rosen, Phys. Rev. 41, 708 (1932)
- 15) H. Jensen, Z. Phys. 82, 794 (1933)
- 16) M. Rudkjøbing, Kgl. Danske Videnskab Selskab, Mat.-Fys.
Medd. 27, No. 5 (1952)
- 17) J.J. Gilvarry, Phys. Rev. 95, 71 (1954)
- 18) N. Ashby, M.A. Holzman, Phys. Rev. A 1, 764 (1970)
- 19) J.C. Stoddart, A.M. Beattie, N.H. March, Int. J. Quantum
Chem. 4, 35 (1971)
- 20) A.M. Beattie, J.C. Stoddart, N.H. March, Proc. Roy. Soc.
A 326, 97 (1971)

- 21) E. Wigner, Phys. Rev. 40, 749 (1932)
- 22) J.G. Kirkwood, Phys. Rev. 44, 31 (1933)
- 23) W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965)
- 24) L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. 145, 561 (1965)
- 25) D.A. Kirzhnits, Field Theoretical Methods in Many-
Body Systems, Pergamon Press
(Oxford 1967)
- 26) F. Herman, J.P. Van Dyke and I.B. Ortenburger, Phys.
Rev. Lett. 22, 807 (1969)
- 27) B. Jancovici, Nuovo Cim. 25, 428 (1962)
- 28) E. Fick, Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie,
Akademische Verlagsgesellschaft
(Frankfurt am Main 1972), p. 430
- 29) R.K. Bhaduri, D.W.L. Sprung, Nucl. Phys. A297, 365 (1978)
- 30) N.H. March, A.M. Murray, Proc. Roy. Soc. A 261, 119 (1961)
- 31) J.C. Stoddart, N.H. March, Proc. Roy. Soc. A 299, 279
(1967)
- 32) D.J.W. Geldart, M. Rasolt, C.O. Almbladh, Solid State
Comm. 16, 243 (1975)
- 33) L.J. Sham, in "Computational Methods in Band Structure",
p. 458, Plenum Press (New York 1971)
- 34) L.L. Foldy, S.A. Wouthuysen, Phys. Rev. 78, 29 (1950)
- 35) E. de Vries, Fortschr. Phys. 18, 149 (1970)
- 36) P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms, Springer
(Wien 1949)
- 37) D. Eimerl, J. Math. Phys. 18, 106 (1976)
- 38) J.C. Slater, Int. J. Quantum Chem. 9, 7 (1975)
- 39) A. Meyer, Gwo-ching Wang, W.H. Young, Z. Naturforsch.
31a, 898 (1976)
- 40) K. Yonei, Y. Tomishima, J. Phys. Soc. Jpn. 20, 1051 (1965)
- 41) Y. Tomishima, K. Yonei, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 142 (1966)
- 42) K. Yonei, J. Phys. Soc. Jpn. 22, 1127 (1967)

- 43) S. Kobayashi, T. Matsukuma, S. Nagai, K. Umeda, J. Phys. Soc. Jpn. 10, 759 (1955)
- 44) R.V. Southwell, Relaxation Methods in Theoretical Physics, Oxford University Press (London 1952)
- 45) H. Glazer, H. Reiss, J. Chem. Phys. 21, 903 (1953)
- 46) J.W. Sheldon, Phys. Rev. 99, 1291 (1955)
- 47) R. Townsend, G.S. Handler, J. Chem. Phys. 36, 3325 (1962)
- 48) E.K.U. Groß, R.M. Dreizler, Phys. Lett. 57A, 131 (1976)
- 49) B. Jacob, E.K.U. Groß, R.M. Dreizler, J. Phys. B 11, 3795 (1978)
- 50) B. Jacob, Anwendungen erweiterter Thomas-Fermi-Modelle auf Drei-Zentren-Moleküle und Kristalle, Dissertation (Frankfurt am Main 1980)
- 51) K. Yonei, J. Phys. Soc. Jpn. 31, 882 (1971)
- 52) I. Rechenberg, Evolutionsstrategie, Problemata 15, Frommann-Holzboog (Stuttgart 1973)
- 53) W. Squire, Integration for engineers and scientists, American Elsevier Publ. (New York 1970)
- 54) E. Clementi, C. Roetti, At. Data Nucl. Data Tables 14, 177 (1974)
- 55) L.H. Thomas, J. Chem. Phys. 22, 1758 (1954)
- 56) C.H. Hodges, Can. J. Phys. 51, 1428 (1973)
- 57) E.H. Lieb, B. Simon, Phys. Rev. Lett. 31, 681 (1973)
- 58) J.P. Desclaux, At. Data Nucl. Data Tables 12, 311 (1973)
- 59) F. Hund, Z. Phys. 77, 12 (1932)
- 60) J. Eichler, U. Wille, Phys. Rev. Lett. 33, 56 (1974)
- 61) J. Eichler, U. Wille, Phys. Rev. A11, 1973 (1975)
- 62) W.C. Ermler, R.S. Mulliken, A.C. Wahl, J. Chem. Phys. 66, 3031 (1977)

- 63) A. Toepfer, E.K.U. Groß, R.M. Dreizler, Phys. Rev. A 20,
1808 (1979)
- 64) A. Toepfer, Abschirmeffekte in Korrelationsdiagrammen
quasimolekularer Zwei-Zentren-
Systeme, Dissertation (Frankfurt
am Main 1980)
- 65) T.P. Das, Relativistic Quantum Mechanics of Electrons,
Harper & Row (New York 1973),
Kapitel 6

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Reiner Dreizler bedanken, der diese Arbeit angeregt hat. Zahlreiche Diskussionen mit ihm sowie die durch ihn geprägte, unvergleichbar harmonische Atmosphäre am Institut haben diese Arbeit entscheidend beeinflusst.

Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Johann Rafelski für wertvolle Anregungen zu Beginn der Arbeit.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich weiterhin bei meinem Freund und Kollegen Marko Horbatsch, der mir stets mit Rat und Hilfe zur Seite stand.

Lebenslauf

Geboren wurde ich am 4. Juli 1953 in Frankfurt am Main als Sohn von Dr. med. Kurt Groß und Ortrud Groß, geborene Witzel. Meine Einschulung erfolgte 1960 in die Frauenhofschule. Im Frühjahr 1964 trat ich in das Carl Schurz-Gymnasium ein. In der ersten Runde des Bundeswettbewerbs Mathematik gewann ich 1971 einen ersten Preis. Im Jahr 1972 legte ich am Carl Schurz-Gymnasium das Abitur ab. Im Wintersemester 1972/73 begann ich das Studium der Mathematik und Physik an der Johann Wolfgang Goethe-Universität, wo ich nach drei Semestern die Prüfungen für das Vordiplom und nach acht Semestern die Diplomprüfungen erfolgreich absolvierte. Danach verbrachte ich einen dreimonatigen Forschungsaufenthalt am Argonne National Laboratory. Während meines gesamten Studiums war ich Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes. Seit Februar 1979 bin ich wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren

R.M. Dreizler, J. Rafelski, B. Müller, H. Haug, U. Gerhardt, W. Martienssen, T. Elze, F.W. Bauer, M. Mrowka, J. Weidmann.

